ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 NOVEMBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur HENRY CECIL DESCH, *Correspondant de l'Académie*,
par M. **PAUL PASCAL**.

CECIL HENRY DESCH a été élu Correspondant de l'Académie des Sciences en 1947. Né en 1874, il s'est éteint le 19 juin 1958.

La lecture du rapport présentant son nom aux suffrages de notre Compagnie et la discussion qui avait suivi mirent jadis en lumière les titres éminents de ce métallurgiste anglais, universellement connu et estimé, mais qui tenait à juste titre à se voir considérer comme un chimiste et un physicochimiste; beaucoup de nous l'avaient jugé seulement sur son œuvre scientifique. Maintenant qu'il n'est plus, maintenant que nous ne craignons plus de faire souffrir sa modestie naturelle, il est nécessaire de donner de lui un portrait plus complet, qui mette en pleine lumière sa personnalité si attachante.

Dès sa jeunesse, Cecil Henry Desch semble avoir fait preuve d'une curiosité et d'une profondeur d'esprit exceptionnelles; un travail inlassable et méthodique, une mémoire extraordinaire ont fécondé ces dons naturels jusqu'à sa mort.

Il eut la chance de pouvoir diriger son aventure intellectuelle sans se préoccuper des programmes, il fréquenta de nombreux laboratoires anglais ou étrangers, séjourna particulièrement à Paris, mais il ne se contenta pas, dans les pays qu'il traversait, d'en connaître les ressources scientifiques et industrielles.

Tout en restant attaché fondamentalement à la science chimique ou physicochimique, tout en s'intéressant profondément à ses applications, il put laisser libre cours à sa passion pour la géologie, l'archéologie, la sociologie. Il acquit la connaissance — et combien élégante — de la langue française et de la langue allemande; l'italien lui devint familier et il ne

se sentait pas dépaysé dans bien d'autres nations d'Europe. De tout temps, il s'intéressa aussi à cette langue universelle qu'est la musique et il lui demanda, comme à la poésie, une bonne part de ses satisfactions intimes.

Cette culture encyclopédique, que ne desséchait aucun pédantisme et qu'il semblait même vouloir se faire pardonner par une modestie et une affabilité permanentes, fut un des éléments du succès de Cecil Henry Desch conférencier, rapporteur ou président de Société, d'autant qu'il jouissait du privilège d'un organe clair et attirant. Et il est certain qu'à ce point de vue, il dut exercer un prestige particulier sur les élèves et les collaborateurs nombreux qui l'entourèrent pendant toute sa vie active.

Celle-ci, une fois traversée la période première d'information, se vit consacrée principalement à l'enseignement et à la recherche, au King's College de Londres et aux Universités de Glasgow et de Sheffield. Mais il fallut bientôt céder aux appels de l'extérieur, aux Sociétés industrielles qui avaient besoin des conseils d'un tel Maître, aux Sociétés Savantes qui voulaient faire entrer dans leurs organes de direction et mettre à leur tête un sociétaire aussi remarquable et aussi renommé.

Le Professeur Cecil Henry Desch fut ainsi successivement ou simultanément Conseiller scientifique de l'" Iron and Steel Industrial Research ", de la " British and Steel Association ", Superintendant du département de métallurgie du " National Physical Laboratory ".

Désigné avant l'âge normal, et encore étudiant, comme associé de l'Institut de Chimie physique de Londres, il en devint " Fellow " dès sa majorité. Plus tard, il atteignit les dignités de Président de l'" Iron and Steel Institute ", de la " Faraday Society ", de la Section de Chimie de l'Association britannique pour l'avancement des Sciences, Président du Comité Sumérien devenu plus tard Comité des objets en métaux anciens, Président de la Société Newcomen pour la préservation des monuments anciens, enfin il fut élu Membre de la " Royal Society ".

Malgré toutes ces charges, il se mettait à écrire, publiant un traité de métallographie devenu classique, qui connut six éditions successives et qui eut l'honneur d'être traduit en allemand; il rédigeait des centaines d'extraits pour les divers périodiques scientifiques comme témoins de ses innombrables lectures dans tous les domaines; il publiait encore les leçons sur « les propriétés chimiques des cristaux » qu'il avait faites en Amérique, à l'Université Cornell.

Pour ne pas être trop incomplet, il faudrait encore parler de Cecil Henry Desch moraliste, fondateur puis Président de la Société sociologique de Londres, militant de l'union nécessaire des études scientifiques et humanistes, apôtre d'un ordre social plus juste et plus noble, d'un relèvement du niveau de vie de tous les êtres humains, dans une atmosphère de tolé-

rance mutuelle et de paix universelle. Et nous n'aurions noté que ce que nous connaissons personnellement de cet esprit si divers.

Cecil Henry Desch, enfin revenu en Angleterre et fixé au « King's College » de Londres, y trouva, dans la fille d'un collègue en Chimie, chimiste elle-même, la compagne capable de le comprendre et de l'aider dans sa vie de travail en s'y associant directement. Elle le fit, en particulier, en collaborant à son ouvrage classique sur la métallographie.

A Madame Desch et à ses deux filles doit aller notre pensée respectueuse et compatissante.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques composés diéniques conjugués dérivés du citral.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Jean Boch**.

Des réactions magnésiennes sur le citral permettent d'obtenir des alcools allyliques homologues supérieurs du géraniol. Par déshydratation, des diènes conjugués prennent naissance. Un processus de transposition allylique est généralement observé ([1]).

La nature disubstituée de la double liaison conjuguée du citral favorise l'addition 1.2 des réactifs de Grignard.

C(=O)H → CH OH—CH_3 → CO CH_3

L'alcool $C_{11}H_{20}O$ provenant de l'action de CH_3MgBr sur le citral a été préparé $É_{20}$ 120°.

Analyse : $C_{11}H_{20}O$, calculé %, C 78,51 ; H 11,98 ; trouvé %, C 78,70 ; H 12,00.

Le spectre infrarouge (FLi) de cet alcool permet de situer la bande OH libre à 2,76 μ ; sa nature allylique est en accord avec le déplacement de la bande des alcools secondaires située vers 1 100 cm^{-1} et qui se trouve située vers 1 000 cm^{-1} ([1]), ([2]).

L'oxydation de l'alcool $C_{11}H_{20}O$ à l'aide de MnO_2 actif ([3]), ([4]) a permis d'obtenir la cétone éthylénique correspondante $É_{20}$ 100°, λ_{max} 240 mμ, semi-carbazone F 80°, λ_{max} 264 mμ, ε 12 100.

Analyse : $C_{12}H_{21}N_3O$, calculé %, N 18,82 ; trouvé %, N 19,00.

La déshydratation de l'alcool $C_{11}H_{20}O$ permet d'obtenir très aisément le diène correspondant $C_{11}H_{18}$ par action de l'iode en proportions catalytiques.

Analyse : $C_{11}H_{18}$, calculé %, C 88,00 ; H 12,00 ; trouvé %, C 87,80 ; H 12,10.

Ce carbure peut *a priori* posséder des structures très différentes (*a*) (*b*) (*c*).

(*a*) λ_{max} 227 mμ 217 + (2 × 5)

(*b*) λ_{max} 227 mμ 217 + (2 × 5)

(*c*) λ_{max} 232 mμ 217 + (3 × 5)

Les valeurs ci-dessus calculées d'après les effets bathochromes dues aux substitutions ([5]) sont loin d'être en accord avec les résultats expérimentaux λ_{max} 237 mμ, $\log \varepsilon = 4{,}17$.

Dans des séries apparentées des écarts supérieurs à 5 mμ sont observés entre l'emplacement du λ_{max} calculé et celui du λ_{max} observé ([6])

	λ_{max} calculé (mμ).	λ_{max} observé (mμ).
Myrcène	222	224,5
Ocimène dimère	227	237
Alloocimène dimère	232	240

Si l'on veut se reporter à ces dernières valeurs expérimentales il semble difficile d'attribuer au diène $C_{11}H_{18}$ une structure certaine : la forme méthyl 1-ocimène (*c*) pour laquelle il faut compter un effet bathochrome de 5 mμ dû au méthyle pourrait absorber à 242 mμ, alors que pour la forme (*b*) méthyl 1-myrcène, on peut envisager un λ_{max} situé à 231 mμ (224, 5 + 6,5) ou à 237 mμ puisque cela est observé pour l'ocimène, diène pourtant disubstitué comme le myrcène. La forme (*a*) semble pouvoir être éliminée étant donnée l'additivité excellente du diène $C_{11}H_{18}$. La méthode des condensations partielles permettra d'éviter la formation des dérivés de cette dernière forme ([7]). L'étude spectrographique infrarouge comparée du myrcène et du diène $C_{11}H_{18}$ apporte de nombreux renseignements.

Les bandes caractéristiques des doubles liaisons conjuguées occupent le même emplacement 6,10 et 6,25 μ mais sont beaucoup plus intenses dans le cas du myrcène. Dans le spectre du diène $C_{11}H_{18}$ apparaît une très forte bande à 960 cm^{-1} correspondant à la vibration de liaison et de déformation hors du plan C—H dans un système —CH=CH-trans. Cette bande n'est pas retrouvée dans le myrcène et semble correspondre à la structure —HC=C(H, CH_3) du méthyl-1 myrcène ou du méthyl-1 ocimène dont le méthyl terminal en trans permet une bonne approche des diénophiles.

Dans le spectre du myrcène on trouve une forte bande à 895 cm^{-1} correspondant à la déformation CH_2 hors du plan, dans un système (RR') C=CH_2; cette structure est commune au myrcène et au méthyl-1 myrcène, mais est absente dans le méthyl-1 ocimène (*c*); le spectre du diène $C_{11}H_{18}$ révèle une bande assez forte dans cette zone. Dans le spectre du myrcène apparaît une bande intense à 990 cm^{-1} caractéristique de la vibration C—H hors du plan

dans un système $-CH=CH_2$; elle fait défaut dans le spectre du méthyl-1 myrcène ou du méthyl-1 ocimène.

La vibration CH du groupe méthénique du myrcène apparaît comme un crochet très nettement détaché à $3086\ cm^{-1}$. Un spectre du diène $C_{11}H_{18}$ pris à l'aide d'un prisme en F_2Ca permet d'observer cette même bande, caractéristique dès lors de la structure du méthyl-1 myrcène (*fig.* 1).

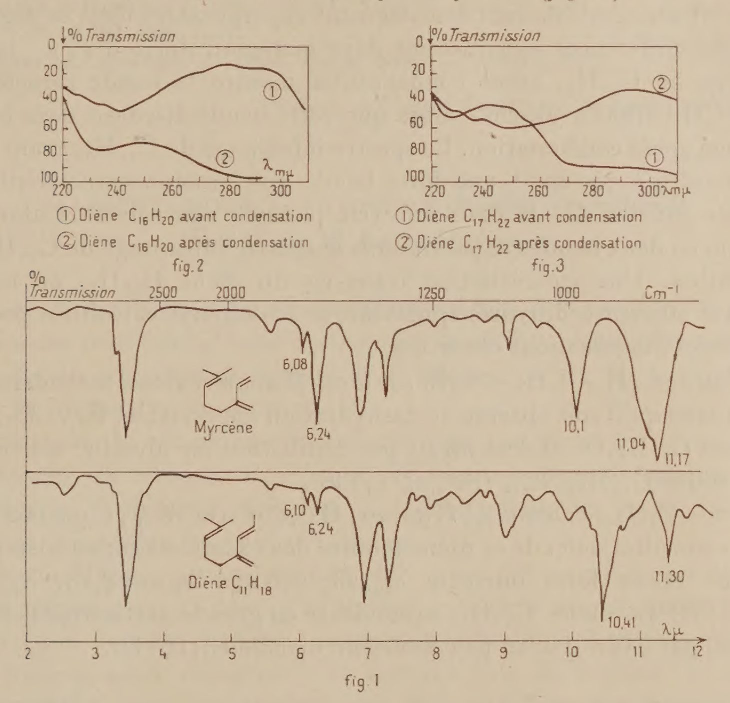


fig. 2
fig. 3
fig. 1

Ces résultats nous permettent d'assurer que la déshydratation du méthyl-1 géraniol se produit suivant un processus de transposition allylique pour donner naissance au méthyl-1 myrcène.

L'alcool secondaire obtenu, par action de C_6H_5MgBr sur le citral, subit une déshydratation partielle spontanée, complétée par distillation sur un cristal d'iode. On obtient le carbure $C_{16}H_{20}$ correspondant : $E_{0,5}$ 105-110° ; n_D^{22} 1,5707 ; λ_{max}^{EtOH} 280 mμ ; log ε 4,32 ; λ_{max}^{EtOH} 237 mμ ; log ε 3,9.

Analyse : $C_{16}H_{20}$, calculé %, C 90,50 ; H 9,50 ; trouvé %, C 90,30 ; H 9,25.

CH OH—C_6H_5 → —C_6H_5

Ce diène conduit à de mauvais rendements en composé d'addition avec l'anhydride maléique ; par hydrolyse un diacide $C_{20}H_{24}O_4$ a pu être isolé.

Le diène $C_{16}H_{20}$ récupéré après condensation montre un net abaissement de l'indice de réfraction : $n_D^{22} = 1,5488$ en accord avec ce qui est observé pour le phényl-1 butadiène cis vis-à-vis du dérivé trans. Les caractères spectraux du diène $C_{16}H_{20}$ avant et après condensation apparaissent différents : dans l'ultraviolet on observe après condensation une absorption à 250 mμ et la disparition du sommet à 280 mμ caractéristique du phényle conjugué (*fig.* 2). Quant aux spectres infrarouges s'ils sont sensiblement superposables dans la région de 3 à 10 μ, des différences apparaissent dans la région de 10 à 14 μ : le spectre infrarouge de $C_{16}H_{20}$ avant condensation montre la bande caractéristique —CH=CH—trans à 960 cm^{-1} alors que cette bande disparaît dans le spectre infrarouge après condensation. Le spectre infrarouge de $C_{16}H_{20}$ avant condensation montre à 750 cm^{-1} une forte bande non résolue caractéristique des vibrations gauches C—H dans un cycle phényle non substitué alors que la résolution en deux bandes apparaît dans le spectre infrarouge de $C_{16}H_{20}$ après condensation. Une isomérisation trans-cis du diène $C_{16}H_{20}$ ou la formation d'une structure dihydronaphtalénique isohexényl substituée pourraient expliquer les modifications observées.

L'action de C_6H_5—CH_2—MgBr sur le citral donne l'alcool secondaire correspondant sans qu'il soit observé de déshydration appréciable. $É_{0,2}$ 135-140°.

L'alcool $C_{17}H_{24}O$ est déshydraté par distillation sur alumine active en carbure diénique $C_{17}H_{22}$, $É_{0,3}$ 130°, n_D^{22} 1,546.

Analyse : $C_{17}H_{22}$ calculé %, C 90,20; H 9,80; trouvé %, C 90,00; H 9,70.

Le spectre ultraviolet de ce diène montre deux sommets caractéristiques l'un assez plat et de forte intensité λ_{max} 237-246 mμ $\log \varepsilon = 4,13$, λ_{max} 290 mμ $\log \varepsilon = 2,58$. Le diène $C_{17}H_{22}$ se condense en grande partie avec l'anhydride maléique, par hydrolyse on peut isoler un diacide $C_{21}H_{26}O_4$.

CH OH—CH_2—C_6H_5 → —$CH_2C_6H_5$ + CH=CH—C_6H_5

L'addition aisée du diène $C_{17}H_{22}$ à l'anhydride maléique fait envisager une structure non disubstituée en 4 et formée au cours d'une déshydratation avec transposition allylique. Le diène récupéré après condensation montre une augmentation de l'intensité d'absorption du sommet correspondant au phényle conjugué : λ_{max} 295 mμ; $\log \varepsilon$ 4,08 ainsi qu'une exaltation de l'indice de réfraction n_D^{20} 1,566 (*fig.* 3). Ce composé pourrait correspondre au diène disubstitué en 4 et formé sans transposition allylique.

Il semble qu'il soit permis de conclure à une tendance générale au mécanisme de transposition allylique pour les alcools secondaires dérivés du citral, même en présence d'un effet de conjugaison paraissant devoir orienter différemment la réaction.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) Mousseron-Canet et Mousseron, Communication Congrès Paris, 1957.

(2) Tuot et Lecomte, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1943, p. 542.

(3) Stuard et Sutherland, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 559.

(4) Attenburow, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1097.

(5) Mangera et coll., *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2185.

(6) Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1123; 64, 1942, p. 72.

(7) Walker et Hawkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4209.

(8) U. S. P., 2.564.405, 1951.

(9) Grummit et Christoph, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3479.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *La structure des Botryoptéridacées.*

Note (*) de M. **Louis Emberger.**

On connaît maintenant 11 espèces sûres de *Botryopteris*, et nous pouvons nous faire une meilleure idée de la structure de ces Filicales anthracolithiques, surtout depuis les travaux récents de P. Corsin [1], de K. R. Surange [2] et de S. H. Mamay et Andrews Jr. [3].

La structure de ces plantes se montre plus complexe qu'on ne pensait.

B. antiqua, *B. ramosa*, *B. elliptica* et d'autres espèces encore, étaient des Fougères à rhizome rampant, qui émettaient des axes dressés sur lesquels sont insérées les parties foliaires.

B. trisecta Mamay et Andrews semble avoir été une Fougère beaucoup plus compliquée (*fig.* 1). Des axes aériens, que nous appellerons A^1, probablement émis par un rhizome, comme chez les autres *Botryopteris*, portaient, insérés assez densément et suivant une divergence de 1/3, des axes secondaires très courts (A^2), qui se ramifiaient très rapidement en trois branches (A^3 et A^4), deux étant latérales et, la troisième, médiane. Les deux axes latéraux de cette trifurcation étaient caulinaires, mais la pièce médiane, caulinaire à l'émission, devenait rapidement foliaire, avec une stèle en ω caractéristique des Botryoptéridacées. Chacune des branches latérales de la trifurcation continuait à se ramifier suivant le même mode, la ramification médiane foliaire restant simple; dans les ramifications d'ordre supérieur, il arrivait qu'à la place de la trifurcation il n'y avait qu'une simple bifurcation.

Mamay et Andrews ont donné de cette espèce une description empirique : selon ces auteurs les axes A^2 (*fig.* 1) sont les « pétioles de fronde », et toutes les ramifications qui en sont issues représentent des « pennes » primaires, secondaires, etc., suivant leur place dans l'ensemble.

Les plans des furcations successives étaient perpendiculaires les uns aux autres.

L'interprétation théorique, reposant sur l'ensemble de nos connaissances sur la structure des Fougères anciennes, est très intéressante, du fait de l'organisation de la ramification des axes secondaires A^2.

Ces axes très courts et leur ramification dense représentent un système dichotome-sympodique très contracté, mais qu'on peut décomposer parfaitement. Cette opération est représentée dans la figure 2, qui correspond exactement à la figure 1.

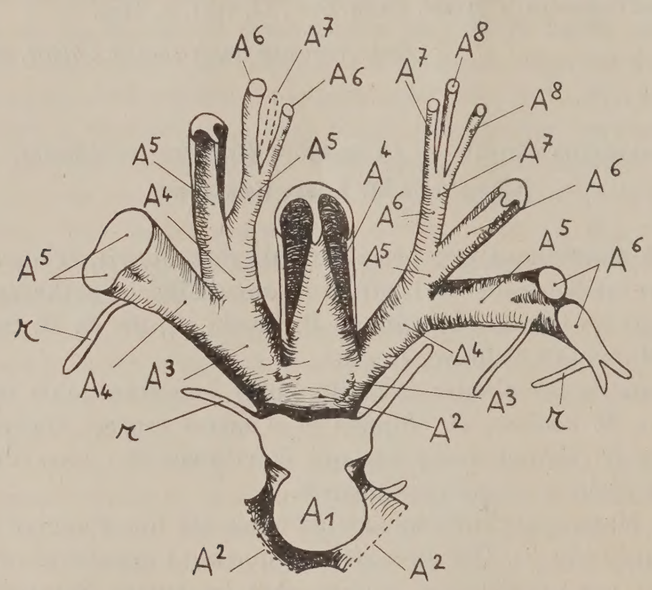


Fig. 1. — Reconstruction du squelette vasculaire de *Botryopteris trisecta*, par Mamay et Andrews, avec les annotations conformes à notre interprétation. La figure montre, sur une tige coupée (A^1) l'insertion tristique des rameaux de premier ordre (A^2), donc quatre nœuds très rapprochés, vus de dessus. Pour comprendre cette structure, consulter la figure 2 qui en est le schéma explicatif. — *r* = racines.

Dans ce système ramifié, certains articles de A^4, A^5, A^6, A^8 (télomes) de position bien définie, sont foliarisés, mais incomplètement, car ils ont encore à la base, la structure caulinaire originelle, comme dans la fronde de *Thamnopteris* (Osmundale permienne) ou celle de certaines Hyménophyllacées ([4]) : c'est la « pièce médiane » de *B. trisecta*.

Si, en pensée, nous imaginons que le schéma donné de cette figure se contracte, nous obtenons la structure représentée dans la figure 1.

L'étude anatomique faite par Mamay et Andrews concorde avec l'interprétation donnée.

Les Botryoptéridacées ont donc une structure générale semblable à celle des autres Filicales archaïques, dont le corps végétatif ramifié est surtout formé d'un enchaînement d'axes, les parties foliaires étant très

réduites; elles sont des Fougères à « phyllophores », comme les Zygoptéridales.

Mais l'intérêt de ces Fougères est plus général. Elles confirment l'origine phylogénétique de la feuille par foliarisation d'axes; chez *B. trisecta* les axes devenus feuilles ne sont pas encore entièrement foliarisés, puisqu'ils ont encore, à la base, une structure caulinaire.

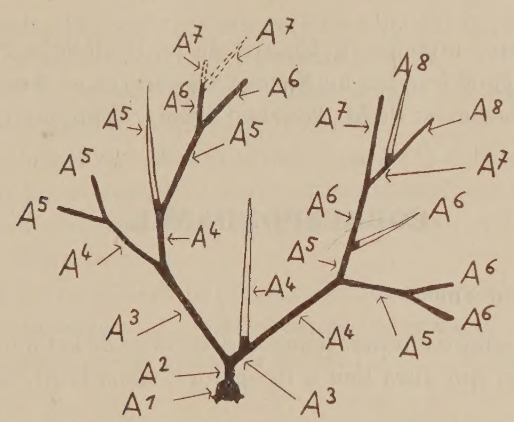


Fig. 2. — Schéma explicatif de la figure 1 mettant en évidence la ramification dichotome-sympodique des axes A^2; les parties foliarisées représentant les frondes sont laissées en blanc. En ponctué, les parties non développées. Les annotations correspondent exactement à celles de la figure 1.

Il est clair que seuls les organes foliarisés méritent le nom de fronde de ces Fougères, comme nous appelons feuille, chez les Angiospermes, seulement l'organe ayant la structure anatomique caractéristique de cet organe. Chez *B. trisecta*, la fronde est donc incomplètement formée et limitée aux parties ayant la qualité requise.

Au cours de la phylogénèse, la structure foliaire s'est étendue progressivement en intéressant une part de plus en plus grande de la ramification, en « descendant », le long des axes d'ordre supérieur, à ceux d'ordre inférieur, pour finalement foliariser les axes directement insérés sur le rhizome. C'est ainsi que la fronde des Fougères vivantes rhizomateuses s'est formée au cours des temps; nous en avons ici nouvelle démonstration.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 17, n° 2, 1956, p. 303-312.

(2) *The Palaeobotanist*, 1, 1952, p. 420-434 et 3, 1954, p. 79-86.

(3) *Bull. Torrey Club*, 77, n° 6, 1950, p. 462-494.

(4) L. Emberger et Y. Parès, *Rec. Tr. Inst. Bot. Montpellier*, 6, 1953.

M. **Pierre Dangeard** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage de M[me] Paulette Gayral intitulé : *Algues de la côte atlantique marocaine*, dont il a écrit la *Préface*.

DÉSIGNATIONS.

M. **Gilbert Weil**, attaché au Centre de la Recherche Scientifique, est désigné comme délégué français au **Special Committee on Antarctic Research** (**SCAR**), en remplacement de M. *Bertrand Imbert*, démissionnaire.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

— de la célébration du cinquantième anniversaire de la fondation de l'**Indian Institute of science**, qui aura lieu à Bangalore, dans la première semaine de février 1959 ;

— de la réunion du **II[e] Congrès international de Polarographie**, organisé par la Société polarographique, qui se tiendra à Cambridge (Angleterre) du 24 au 29 août 1959.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Oligo-éléments des végétaux cultivés*, par Didier Bertrand ;

2° *Oken und Göttingen*, von Hermann Bräuning-Oktavio ;

3° Salo Gronowitz. *Substituent effects in tiophenes with particular regard to 3-substituted compounds* (Thèse, Uppsala).

4° André Popovici Baznosanu. *Mémoire des travaux scientifiques* (1900-1958).

TOPOLOGIE. — *Sur les variétés simplement connexes, compactes à trois dimensions*. Note de M. **Valentin Poénaru**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Poursuite et développement de l'étude commencée dans la Note précédente, consacrée au même sujet. Représentation régulière d'une variété simplement connexe, compacte, à trois dimensions. Homéomorphies de leurs cellules. Application à l'espace euclidien à trois dimensions.

Dans la présente Note on continue l'étude commencée dans (1). La terminologie sera celle de (1). K_3 sera constamment supposé variété simplement connexe, compacte, à trois dimensions.

1. Dans (1) nous avons défini les « représentations générales » de K_3. Nous dirons qu'une représentation générale de K_3 :

$$((\alpha_n \beta_n) \ldots (\alpha_1 \beta_1) F_\psi(K_3), (\alpha_n \beta_n) \ldots (\alpha_1 \beta_1) \Phi)$$

est « régulière » si $\alpha_i \wedge \beta_i$ considéré comme ensemble de $(\alpha_{i-1} \beta_{i-1}) \ldots (\alpha_1 \beta_1) F_\psi(K_3)$ est connexe. On peut démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME 1. — K_3 *a toujours une représentation générale, satisfaisant aux conditions du théorème* 3 (1) *et de plus, régulière.*

Ce résultat s'obtient en utilisant le théorème 3 (1) et le lemme suivant :

LEMME. — *Soit* L_3 *un complexe fini, tridimensionnel, contractible à un point; supposons que tout simplexe à une ou deux dimensions soit arête ou face d'un simplexe à trois dimensions.*

Supposons que la frontière de L_3 *(c'est-à-dire l'ensemble des points qui n'ont pas de voisinage homéomorphe à* E_3*) soit constituée de la manière suivante :* $\mathrm{Fr}\, L_3$ *est réunion d'un ensemble fini de cylindres bornés* $\Gamma_1, \ldots, \Gamma_k$ *avec les identifications suivantes :*

Sur chaque Γ_i *on prend deux génératrices* γ'_i, γ''_i. *Ces génératrices divisent* Γ_i *en deux « rectangles »* σ_i^1, σ_i^2 :

$$\mathrm{Fr}\,\sigma_i^j = {}^1\rho_i^j + {}^2\rho_i^j + \gamma'_i + \gamma''_i$$

(*avec un choix convenable des orientations*).

${}^1\gamma_i^1 + {}^1\gamma_i^2$; ${}^2\gamma_i^1 + {}^2\gamma_i^2$ *sont les deux cercles frontières de* Γ_i.

L'identification qui fait passer de $\{\Gamma_i\}$ *à* $\mathrm{Fr}\, L_3$ *est exactement la suivante : pour chaque* ${}^{k'}\gamma_i^{k'}$ *il existe encore un nombre impair de* ${}^{l'}\gamma_j^{l''}$, *identifiés point par point avec* ${}^{k'}\gamma_i^{k'}$. *Les quatre* γ *correspondant à un* Γ_i *ne sont jamais identifiés. (C'est-à-dire que* Γ_i *est immergé d'une manière homéomorphe dans* $\mathrm{Fr}\, L_3$.)

Dans ces conditions, soit L'_3 *l'ensemble obtenu de* L_3 *en identifiant les points « symétriques » de* σ_i^1, σ_i^2, *par rapport à* (γ'_i, γ''_i).

Alors, $\pi_2(L'_3)$, *le second groupe d'homotopie de* L'_3, *n'est pas trivial.*

2. Les résultats que nous avons énoncés jusqu'à présent, sont utilisés pour prouver la proposition suivante :

THÉORÈME 2. — *Désignons par* I_j *la cellule à j dimensions. Alors si* I_3 *est une cellule quelconque de* K_3 : $(K_3 - I_3) \times I_2$ *est homéomorphe à* I_5.

Ce théorème a comme corollaire immédiat :

COROLLAIRE. — *Désignons par* E_j *l'espace euclidien à j dimensions. Alors, si* $P \in K_3$, *est un point quelconque :* $(K_3 - P) \times E_2$, *est homéomorphe à* E_5.

On remarque que si dans le théorème 2 on pouvait abaisser les dimensions d'une unité, c'est-à-dire si l'on pouvait écrire : $(\overline{K_3 - I_3}) \times I_1 = I_4$, un théo-

rème d'Alexander (²) nous permettrait de déduire sans peine l'hypothèse de Poincaré.

Nous allons esquisser très brièvement la démonstration du théorème 2. On part d'une représentation générale

$$((\alpha_n\beta_n)\ldots(\alpha_1\beta_1)\mathrm{F}_\psi(\mathrm{K}_3),\ (\alpha_n\beta_n)\ldots(\alpha_1\beta_1)\Phi)$$

satisfaisant aux conditions du théorème 1. On observe facilement que

$$(\alpha_{n-1}\beta_{n-1})\ldots(\alpha_1\beta_1)\mathrm{F}_\psi(\mathrm{K}_3)$$

est justement $\overline{\mathrm{K}_3-\mathrm{I}_3}$.

Pour une construction qui est trop longue pour être exposée ici, on associe à chaque $(\alpha_j\beta_j)\ldots(\alpha_1\beta_1)\mathrm{F}_\psi(\mathrm{K}_3)$ une variété compacte, à bord, cinq-dimensionnelle $\mathcal{V}_i$, satisfaisant aux propriétés suivantes :

— $\mathcal{V}_0$ est I_5 ;

— $\mathcal{V}_j$ est homéomorphe à $\mathcal{V}_{j+1}$;

— si $(\alpha_j\beta_j)\ldots(\alpha_1\beta_1)\mathrm{F}_\psi(\mathrm{K}_3)$
est une variété bornée, alors $\mathcal{V}_j=\mathrm{I}_2\times((\alpha_j\beta_j)\ldots(\alpha_1\beta_1)\mathrm{F}_\psi(\mathrm{K}_3))$.

(¹) V. Poénaru, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 624.

(²) J. Alexander, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 10, 1924, p. 6-8.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la convergence et la sommabilité des transformations de Fourier associées à un opérateur différentiel elliptique.* Note (*) de M. **Gunnar Bergendal**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On a beaucoup de résultats sur la convergence et la sommabilité des séries de Fourier associées à un opérateur de Sturm-Liouville ou à l'opérateur de Laplace (¹). Nous énoncerons quelques théorèmes du même genre, valables pour un opérateur elliptique général.

Soient x des coordonnées dans R^n et S un ensemble ouvert dans R^n, et posons $D_k=(i^{-1}\partial/\partial x_k)$, $D^\alpha=D_1^{\alpha_1}\ldots D_n^{\alpha_n}$, $|\alpha|=\alpha_1+\ldots+\alpha_n$. Soit $a=a(D)=\sum a_\alpha D^\alpha$, $|\alpha|\leq m$, un opérateur différentiel à coefficients constants défini sur $C_0^\infty(S)$. On suppose que a est elliptique, c'est-à-dire que $\sum_{|\alpha|=m} a_\alpha\xi^\alpha\neq 0$ pour tout ξ réel et différent de zéro et tout $x\in S$. Considérons l'opérateur a sur l'espace de Hilbert $L^2(S)$ et supposons qu'il a des extensions A autoadjointes et inférieurement bornées. Si $S=R^n$, l'extension $A=A_0$ est unique. En effet, $A_0=\mathcal{F}^{-1}a(.)\mathcal{F}$, ou $\mathcal{F}$ est la transformation de Fourier usuelle et $a(\xi)=\sum a_\alpha\xi^\alpha$ est le polynome caractéristique de a.

Soit $\{E_\lambda\}$ la famille spectrale de A. Si A est du type considéré, E_λ est un opérateur intégral de noyau $e(\lambda, x, y)$, qui est la fonction spectrale de A. Elle est du type de Carleman, de sorte que l'intégrale

$$e(\lambda, f, y) = \int_S e(\lambda, x, y) f(x)\, dx$$

existe pour toute fonction $f \in L^2(S)$. La fonction spectrale de A_0 est donnée par

$$e_0(\lambda, x, y) = (2\pi)^{-n} \int_{a(\xi)<\lambda} \exp(-i(x-y)\xi)\, d\xi$$

et l'on a aussi

$$e_0(\lambda, f, y) = (2\pi)^{-n} \int_{a(\xi)<\lambda} \exp(iy\xi)(\mathcal{F}f)(\xi)\, d\xi.$$

Posons $\partial^\alpha = i^{|\alpha|}\alpha$, $\partial^{\alpha,\beta} = \partial_x^\alpha \partial_y^\beta$,

$$I^k\sigma(\lambda) = \Gamma(k)^{-1}(\lambda-\lambda_0)^{1-k}\int_{\lambda_0}^{\lambda}(\lambda-\mu)^{k-1}\, d\sigma(\mu) \qquad (k \geq 1)$$

et prenons le nombre λ_0 tel qu'il soit une borne inférieure de toute transformation A_0 ou A considérée. Les théorèmes suivants donnent des estimations pour $\lambda \to +\infty$, qui sont uniformes sur toute partie compacte de $S \times S$ et de S respectivement.

THÉORÈME 1 :

$$I^k \partial^{\alpha,\beta}(e(\lambda, x, y) - e_0(\lambda, x, y)) = O(1)\, \lambda^{\frac{n+|\alpha|+|\beta|-k}{m}}.$$

Ce théorème a été démontré par M. Gårding ([2]) dans le cas $|\alpha| = |\beta| = 0$.

THÉORÈME 2. — *Pour tout $f \in L^2(S)$ on a*

$$I^k \partial^\alpha(e(\lambda, f, y) - e_0(\lambda, f, y)) = o(1)\, \lambda^{\frac{n+2|\alpha|+1-2k}{2m}}.$$

Le même résultat avec $|\alpha| = 0$ et $O(1)$ dans le second membre a été obtenu dans un travail non publié de M. Ganelius.

Soit j un nombre réel positif, V un voisinage du point y et $L_s^2(V)$ le sous-ensemble de $L^2(S)$ dont les éléments ont leurs dérivées d'ordre $\leq s$ dans $L^2(V)$.

THÉORÈME 3. — *Si $f \in \mathcal{D}_{A^j}$ et si $f(x) = 0$ dans V, alors*

$$I^k \partial^\alpha e(\lambda, f, y) = o(1)\, \lambda^{\frac{n+2|\alpha|+1-2jm-2k}{2m}}.$$

Ici le second membre tend vers zéro si k est suffisamment grand de sorte qu'on a une propriété de localisation pour la fonction spectrale analogue à celle qu'on connaît pour les séries de Fourier. Le théorème suivant donne une condition suffisante pour la convergence.

THÉORÈME 4. — *Si $f \in \mathcal{D}_{A^j} \cap L_s^2(V)$, $s > |\alpha| + n/2$, $2k \geq n + 2|\alpha| + 1 - 2jm$, on a*

$$\lim_{\lambda \to \infty} I^k \Gamma(k)\, \partial^\alpha e(\lambda, f, y) = \partial^\alpha f(y).$$

Nous avons aussi obtenu des théorèmes semblables pour des opérateurs elliptiques à coefficients variables.

Les démonstrations utilisent un théorème taubérien de M. Ganelius ([3]) et une estimation de la fonction de Green de l'opérateur $A - \partial/\partial t$ de M. Gårding ([2]).

(*) Séance du 17 novembre 1958

([1]) *Voir*, par exemple, un exposé récent de M. Levitan, *Usp. Mat. Nauk.*, **11**, 1956, p. 117.

([2]) *Kungl. Fysiografiska sällskapets i Lund Förhandlingar*, **24**, n° 21, 1954.

([3]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 719.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur la définition d'une intégrale définie quand l'intervalle d'intégration contient un point singulier. Application à la sommation des séries divergentes à termes positifs.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Georges Darmois.

On définit généralement la valeur de l'intégrale $I = \int_a^b f(x)\,dx$, lorque f comporte par exemple un pôle simple $x = c$ entre a et b, par la limite pour $\varepsilon = 0$, de la somme des deux intégrales $\int_a^{c-\varepsilon} f(x)\,dx$ et $\int_{c+\varepsilon}^b f(x)\,dx$.

Il semble intéressant de calculer plutôt l'intégrale en joignant, dans le plan complexe $x + yi$, les points $c - \varepsilon$ et $c + \varepsilon$ par un demi-cercle de rayon ε, au-dessus ou au-dessous de l'axe Ox, ce qui permet diverses généralisations.

D'abord, observant que le calcul de I a quelque analogie avec un problème de prolongement analytique, on jugerait désirable d'aller de a à b, par un trajet continu.

Mais surtout la méthode de sommation d'Émile Borel pour les séries divergentes perd sa justification si la fonction associée présente une singularité. Ainsi, Borel associait à la série $\sum n!$ la fonction $1/(1-z)$, de sorte que cette série recevait pour somme $\int_0^\infty \frac{e^{-z}}{1-z}\,dz$, intégrale classique qu'on évalue comme il a été dit ci-dessus, malgré la singularité en $z = 1$, et qui se trouve égale à $-0{,}30282\ldots$.

Or, Borel avait suggéré qu'on pouvait, dans l'application générale de sa méthode, aller à l'infini dans n'importe quelle direction du plan complexe. Effectivement, si l'on intègre de 0 à $i\infty$, on évite la singularité. Mais le théorème de Cauchy montre que les deux évaluations ne sont équivalentes que si l'on va de 0 à $+\infty$ en suivant l'axe réel de 0 à $1-\varepsilon$, contournant la singularité par un demi-cercle entre $1-\varepsilon$ et $1-\varepsilon$ et poursuivant alors sur l'axe réel de $1+\varepsilon$ à $+\infty$. Si le demi-cercle est du côté des y positifs, on ajoute ainsi à la valeur classique la quantité $+\pi i e$, mais $-\pi i e$ si l'on contourne du côté

des y négatifs. On est donc conduit à donner à la série $\sum n\,!$ les deux déterminations complexes $-0{,}30282\ldots \pm \pi i/e$.

Mais il y a plus. Voulant éviter, dans l'application de la méthode de Borel, la nécessité d'un prolongement analytique, nous avions indiqué la procédure suivante ([1]) pour obtenir une fonction associée toujours entière. Exposons-la sur l'exemple de la série $\sum n\,!$

Sans avoir apporté à cette technique une justification complète, nous avons admis provisoirement comme plausible la possibilité de ralentir la divergence en intercalant, entre deux termes consécutifs, un ou plusieurs zéros [disons sans insister et reconnaissant la nécessité d'une démonstration rigoureuse ultérieure, que cela se rattache à la relation que nous avons introduite ([2]) entre la sommation des séries divergentes et l'interpolation conservée par les transformations]. Si donc, dans le cas présent, on insère un zéro entre deux termes consécutifs, l'intégrale de Borel devient, si l'on n'explicite pas les termes nuls :

$$\int_0^\infty e^{-z}\,1+\left[\frac{1\,!}{2\,!}z^2+\frac{2\,!}{4\,!}z^4+\ldots+\frac{n\,!}{(2n)\,!}z^{2n}+\ldots\right]dz.$$

La fonction entre crochets est entière (la procédure serait l'inverse de la généralisation apportée par Borel à sa méthode). Mais l'intégrale ainsi écrite serait infinie. Usant alors de la possibilité, à laquelle nous avions été conduit par une voie très spéciale, d'aller à l'infini selon une direction du plan complexe telle que l'intégrale ait un sens, nous avions posé

$$z^2=-u^2,$$

soit $z=\pm ui$, u recevant la valeur $+\infty$. L'intégrale se formule alors :

$$\int_0^\infty(\sin u\mp i\cos u)\left[1-\frac{u^2}{2}+\frac{u^4}{12}-\ldots+(-1)^n\frac{n\,!}{(2n)\,!}u^{2n}+\ldots\right]du.$$

La fonction entre crochets est entière et l'intégrale a par elle-même un sens. Nous avons calculé (c'est assez pénible) sa valeur numérique. Nous l'avons trouvée égale, avec toute la précision donnée au calcul (quelques dix-millièmes pour la partie réelle, quelques millièmes pour le coefficient de i), à la valeur obtenue par la méthode précédente, de principe totalement différent, soit $-0{,}3028\ldots\pm\pi i/e$. [Nous indiquons en passant que nous rejetons aujourd'hui la procédure que nous avions indiquée antérieurement ([1]) et consistant à adopter, pour somme de la série, la moyenne des déterminations obtenues selon les différentes directions retenues dans le plan complexe pour aller à l'infini, estimant plus correct de laisser leur existence à chaque détermination].

On peut donner un autre recoupement encore. Représentant $-i$, défini par $(1-2)^{-1/2}$ par la série divergente $1+\sum_0^\infty[1.3.\ldots(2n+1)]/[1.2.\ldots(n+1)]$,

et multipliant, selon la règle ordinaire, cette série par la série $\sum n!$, on obtient une série divergente qui, sommée, donne π/e à la précision du calcul.

On voit que la bonne définition d'une intégrale définie portant sur une fonction singulière ne peut guère être laissée à l'arbitraire ; et d'autre part il est suggéré que les séries à termes positifs fortement divergentes ont sans doute en général une somme imaginaire dont on ne calcule d'ordinaire que la partie réelle

(1) *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 282.
(2) *Publ. scient. et techn. Min. Air*, nos 207 et 238.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Étude de canons plans à la cuve rhéographique par la méthode d'injection du courant.* Note (*) de M. **Jacques Bonnerot**, transmise par M. Joseph Pérès.

La cuve rhéographique est le seul moyen pratique d'étude des canons mais malheureusement elle ne résout que l'équation de Laplace $\Delta U = 0$. En fait, les phénomènes de charge d'espace ne sont pas négligeables et pour se rapprocher de la vérité il faut essayer de résoudre non plus l'équation de Laplace mais l'équation de Poisson : $\Delta U = \rho/\varepsilon$.

La méthode de résolution qui sera développée ici est basée sur le fait que la charge d'espace est simulée par des courants injectés au moyen de sources convenablement placées dans le modèle de la cuve. M. Hollway a montré qu'un cylindre de charge d'espace de rayon r peut être représenté par une seule sonde. Pour cela il y a des cotes à respecter. Soit h la hauteur d'eau. La partie dénudée de la sonde doit être comprise entre $h/2$ et la surface de l'eau et d'autre part la distance entre le sommet de la sonde d'injection et la surface de l'eau doit être égale au rayon du cylindre de charge considéré.

Il faut justifier le fait que la loi de Poisson est représentable à la cuve électrolytique.

En effet, il est facile de démontrer que si l'on fait une homothétie sur les longueurs et sur les potentiels, l'équation de Poisson reste valable. Seul le théorème de Gauss permettra de calculer le courant à injecter dans la cuve connaissant la charge existant dans le cylindre homothétique du cylindre considéré dans le modèle à la cuve.

Dans le tube réel, le tube de Gauss s'écrit

$$\varepsilon_0 \iint_{S} E_n \, dS = \varepsilon' Q_t$$

et dans le modèle à la cuve : $\gamma \iint_{S'} E_t \, dS' = i$, i étant le courant à injecter.

Dans ces conditions le courant i peut s'écrire en fonction de n (homothétie sur les longueurs); n' (homothétie sur les potentiels); γ, conductivité de l'électrolyte; h, k et Δx, hauteur, largeur et longueur du paraléllépipède de

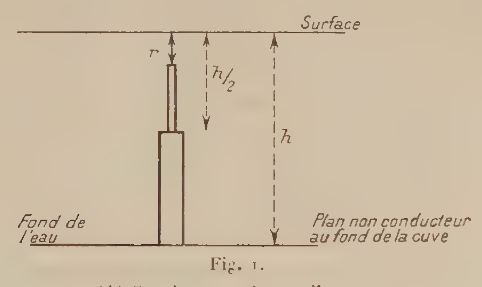


Fig. 1.



(1) Courbe sans charge d'espace

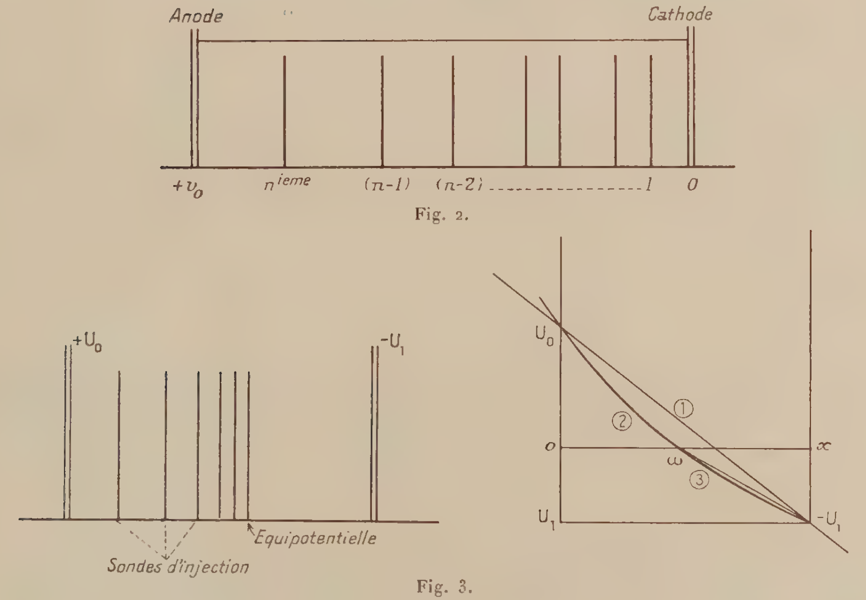


Fig. 2.

Fig. 3.

(2) et (3) Courbes avec charge d'espace obtenues par la méthode d'injection.

charge considéré à la place du cylindre de charge U le potentiel relevé à la cuve au niveau de la sonde d'injection et I le courant dans le tube réel

$$i = \frac{\gamma}{\varepsilon_0}\,\frac{n'^{\frac{3}{2}}}{n^2}\,\frac{1}{\sqrt{2\eta \mathrm{U}}}\,h\,k\,\Delta x, \qquad \eta = \frac{e}{m}.$$

Les expériences n'ont été faites jusqu'à présent que sur des modèles plans : diode avec électrodes infinies et espace réflecteur plan de klystron avec électrodes infinies.

1° *Cas de la diode infinie.* — La loi à vérifier est celle-ci : $x = KU^{3/2}$.

Pour faire le réglage du courant à injecter, il faut d'abord déterminer la valeur de la conductivité γ. Au moyen de la formule précédente il est possible de calculer le courant à injecter. On injecte du courant sur la dernière sonde seulement. On relève le potentiel au niveau de la sonde n et de la sonde $(n-1)$ et l'on injecte à ce moment-là sur les deux dernières et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on arrive à la première. A ce moment-là il faut s'assurer que le champ est nul sur la cathode; s'il n'est pas nul on agit sur un potentiomètre général qui fait varier tous les courants injectés dans les différentes sondes proportionnellement. A partir de ce moment-là, la convergence du système est très rapide. L'accord entre la théorie et la pratique est de l'ordre de 2 à 3 %.

2° *Cas du réflecteur plan infini.* — La manipulation est menée de la même façon que la précédente. Il est facile de démontrer que les deux courbes au point ω ont même tangente. Les équations des deux courbes sont obtenues par intégration de

$$(2) \qquad \frac{d^2U}{dx^2} = \frac{1}{\varepsilon_0\sqrt{2\eta}\sqrt{U}} \qquad \text{et} \qquad \frac{d^2U}{dx^2} = 0.$$

Ici encore l'accord entre l'expérience et la théorie est excellent, en effet, l'erreur sur la position de l'équipotentielle zéro est inférieure à 3 %.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Détermination de différentes fonctions de répartition relatives à un groupe de lignes téléphoniques sans dispositif d'attente.* Note de M. **Félix Pollaczek**, présentée par M. Henri Villat.

Le calcul de la répartition des appels refusés par un groupe de $s \geq 1$ lignes téléphoniques interchangeables sans dispositif d'attente, de même que celui de la répartition des appels servis par ce groupe, est ramené dans des hypothèses très générales à un problème concernant des systèmes d'équations intégrales linéaires.

Soient $X_0 \leq X_1 \leq \ldots$ les instants de lancement et $T_0, T_1, \ldots$ les durées de communication (virtuelles) des appels successifs. Nous considérons les T_i ainsi que les intervalles $Y_i = X_{i+1} - X_i$ comme des variables aléatoires indépendantes, ayant respectivement $f_1(t)$ et $f_2(y)$ pour fonctions de répartition (f. r.), et supposons que : 1° $E(T_1) < \infty$; 2° $f_2(y)$ est continue. Par $X_n + t_{n\nu}$ ($\nu = 1, \ldots, s$) nous désignons les s dernières fins de communications d'indices $< n$, par $s(x)$ la fonction de Heaviside et par s_n l'indicateur de l'événement « *le* $n^{\text{ième}}$ *appel est servi* »; nous posons $s'_n = 1 - s_n$. En outre nous

utilisons les notations

$$C_\zeta = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{2\pi i}\int_{-iN}^{iN} \cdots \frac{d\zeta}{\zeta}, \qquad C_q = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{2\pi i}\int_{-iN+\delta}^{iN+\delta} \cdots \frac{dq}{q},$$

$$C_\nu = \lim_{N_\nu\to\infty} \frac{1}{2\pi i}\int_{-iN_\nu+\delta}^{iN_\nu+\delta} \cdots \frac{dz_\nu}{z_\nu} \qquad (\nu = 1, 2, \ldots; \delta > 0),$$

$$\sigma_\lambda = \sum_{\nu=1}^{\lambda} z_\nu, \qquad \Omega_s = \sum_{\lambda=0}^{s} \sum_{1',\ldots,\lambda'=1}^{s}, \qquad \varepsilon_i(\zeta) = \int_{-0}^{\infty} e^{\zeta t}\, df_i(t) \qquad [i = 1, 2;\ \mathrm{R}(\zeta) \leq 0],$$

$$h(q, x) = \frac{x\varepsilon_2(-q)}{1 - x\varepsilon_2(-q)}.$$

La probabilité de l'événement « *les appels* $n^{\text{ième}}$ *et* $(n+r+1)^{\text{ième}}$, *d'écart* $X_{n+r+1} - X_n < t$, *sont refusés, les appels intermédiaires étant servis* » est égale à

$$(1) \qquad g_{nr}(t) = \mathrm{E}\, s'_n s_{n+1} \ldots s_{n+r} s'_{n+r+1} s(t - X_{n+r+1} + X_n) = C_q\, e^{qt} \gamma_{nr}(q),$$

où $\mathrm{E} = \mathrm{E}(\ldots | t_{0\nu})$ et où nous avons posé

$$(2) \qquad \gamma_{nr}(q) = \mathrm{E}\,\chi_{nr}(q), \qquad \chi_{nr}(q) = s'_n s_{r+1} \ldots s_{n+r} s'_{n+r+1} \exp[-q(X_{n+r+1} - X_r)].$$

Comme, pour tout m, les $t_{m+1,\nu}$ s'expriment par les seules grandeurs T_m, Y_m, $t_{m1}, \ldots, t_{ms}$, l'opération E peut être conçue comme une itération d'opérations $\mathrm{E}(\ldots, t_{m\nu}) = \int_{-0}^{\infty} df_1(t_m) \int_0^{\infty} df_2(y_m)\, \mathrm{E}(\ldots | t_{m-1,\nu})$. Sauf pour des événements de probabilité nulle, il vient $s_m = 1 - s \min_{\nu=1,\ldots,s} t_{m\nu}$ et en partant de la formule $s'_{n+r+1} = \prod_{\nu=1}^{s} C_\nu \exp(z_\nu t_{n+r+1,\nu})$ on peut représenter $\mathrm{E}(\chi_{nr}(q) | t_{m\nu})$ $(m = n+r+1, \ldots, 0)$ par une somme d'intégrales de Fourier par rapport aux $t_{m\nu}$. Pour la fonction génératrice des γ_{nr} on obtient ainsi [1]

$$(3) \qquad \sum_{n,r=0}^{\infty} z^n x^r \gamma_{nr}(q) = \Omega_s C_1 \ldots C_\lambda \exp\left(\sum_{\nu=1}^{\lambda} z_\nu t_{0\nu'}\right)[1 - z\varepsilon_2(-\sigma_\lambda)]^{-1} u_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda).$$

Les $s+1$ fonctions $u_\lambda = u_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; z, x, q)$ satisfont pour $|x| \leq 1$, $|z| < 1$ aux équations intégrales linéaires

$$(4) \qquad u_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda) - C_\zeta[\varepsilon_1(\zeta) - 1] h(\zeta + \sigma_\lambda, z) u_{\lambda+1}(\zeta, z_1, \ldots, z_\lambda) = 0 \qquad (\lambda = 0, \ldots, s-1),$$

$$(5) \qquad \Omega_s u_\lambda(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}) = \Omega_s \varepsilon_2\left(-q - \sum_{\nu=1}^{\lambda} z_{\nu'}\right) V_\lambda(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}),$$

les $V_\lambda = V_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; x, q)$ $(\lambda = 0, \ldots, s)$ devant être tirées des équations

$$(6) \qquad [1 - x\varepsilon_2(-\sigma_\lambda - q)] V_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda) - x C_\zeta[\varepsilon_1(\zeta) - 1]\varepsilon_2 - (\zeta - \sigma_\lambda - q) \times V_{\lambda+1}(\zeta, z_1, \ldots, z_\lambda) = 0 \qquad (\lambda = 0, \ldots, s-1),$$

$$(7) \qquad \Omega_s V_\lambda(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}) = 1.$$

Pour $|x| \leq 1$, $|z| \leq \text{Cte} < 1$, toutes les u_λ et V_λ sont holomorphes pour $R(z_1), \ldots, R(z_\lambda) > 0$, ainsi que continues et bornées pour $R(z_1), \ldots, R(z_\lambda) \geq 0$. Pour $s = 1$, la résolution des dernières équations est immédiate, quelles que soient $f_1(t)$ et $f_2(y)$. Pour $s > 1$, et $\varepsilon_1(\zeta)$ rationnelle, les u_λ et V_λ s'obtiennent en résolvant plusieurs systèmes d'équations algébriques linéaires. En particulier, la formule (3) prend pour $f_1(t) = 1 - e^{-t}$, donc $\varepsilon_1(\zeta) = 1/(1-\zeta)$, et $t_{01} < 0, \ldots, t_{0s} < 0$ [le deuxième membre se réduisant alors à $u_0/(1-z)$] la forme

$$(8) \qquad \sum_{n,r=0}^{\infty} z^n x^r \gamma_{nr}(q) = \frac{1}{1-z} F_s(1, z) \frac{1}{x} F_s(q, x)[F_{s+1}(q, x)]^{-1},$$

où nous avons posé

$$(9) \qquad F_s(q, x) = \sum_{\mu=0}^{s} C_s^\mu \prod_{\nu=0}^{\mu-1} h^{-1}(q+\nu, x).$$

Comme $\sum_{r=0}^{\infty} \gamma_{nr}(0) = \sum_{r=0}^{\infty} g_{nr}(\infty) = E s'_n$, (8) donne, pour $q = 0$, $x = 1$, la relation $\sum_{n=0}^{\infty} z^n E s'_n = [F_s(1, z)/(1-z)]$; donc dans le cas présent les $\gamma_{nr}(q)/E s'_n$, transformées de Laplace (t. L.) des probabilités conditionnelles $g_{nr}(t)/E s'_n$, ne dépendent pas de n et ont $x^{-1} F_s(q, x)[F_{s+1}(q, x)]^{-1}$ pour *f. g.* La fonction $F_s(q, 1)[F_{s+1}(q, 1)]^{-1}$, somme de ces t. L., qui est la t. L. de la f. r. des intervalles entre des appels refusés subséquents, a été construite par C. Palm [2].

En remplaçant dans (1) et (2), tous les s_m par des s'_m et inversement, on obtient la probabilité $g_{nr}(t)$ de l'événement « *les appels* $n^{\text{ième}}$ *et* $(n+r+1)^{\text{ième}}$, *d'écart* $< t$, *sont servis, les appels intermédiaires étant refusés* ». Alors (3) reste valable, pourvu que les deuxièmes membres de (4) et (5) soient remplacés respectivement par

$$\delta_{\lambda 0} \varepsilon_2(-q) - \delta_{\lambda, s-1}[1 - x\varepsilon_2(-q)] C_\zeta[\varepsilon_1(\zeta) - 1] h(\zeta + \sigma_{s-1} + q, x)$$

et par 0. En particulier on obtient ainsi pour $f_1(t) = 1 - e^{-t}$ et $n \to \infty$ (donc en état d'équilibre statistique) l'expression

$$(10) \qquad \varepsilon_2(-q) - \frac{p_\infty^s}{1 - p_\infty^s} \frac{1 - \varepsilon_2(-s)}{\varepsilon_2(-s)} [1 - x\varepsilon_2(-q)] \varepsilon_2(-s-q)[1 - x\varepsilon_2(-s-q)]^{-1}$$

pour la f. g. des t. L. des probabilités pour qu'un appel, sachant qu'il est servi, soit séparé de l'appel subséquent servi par un intervalle $< t$ et par $r = 0, 1, \ldots$ appels refusés; ici $p_\infty^s = [F_s(1, 1)]^{-1}$ [3] est la probabilité de refus (de perte) d'un appel. Pour $x = 1$, (10) devient la t. L. de la f. r. des intervalles entre des appels servis voisins. Dans le cas d'une répartition poissonnienne des appels

offerts ($f_2 = 1 - e^{-ct}$), cette f. r. est égale à

$$1-(1-p_\infty^s)^{-1}\left[\left(1+\frac{c}{s-c}p_\infty^s\right)e^{-ct}-\frac{s}{s-c}p_\infty^s\,e^{-st}\right] \qquad \left[c\neq s;\; p_\infty^s=\frac{c^s}{s\,!}\left(\sum_0^s\frac{c^\nu}{\nu\,!}\right)^{-1}\right].$$

(1) *Cf.* F. Pollaczek, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1764 [equ. (1)].

(2) C. Palm, *Ericsson Technics*, fasc. 44, 1943 (chap. 3). *Cf.* aussi S. Ekberg, *Tele*, n° 1, 1958, Stockholm (chap. 2).

(3) F. Pollaczek, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1469 [équ. 5)].

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une généralisation de la méthode du pari d'Émile Borel.* Note de M. **Pierre Massé**, présentée par M. Georges Darmois.

Soit un événement X auquel un individu attribue une probabilité subjective Pr X. Pour savoir si la probabilité subjective Pr X est inférieure ou supérieure à une probabilité connue a, on offre à l'individu considéré l'option entre parier pour l'événement X, ou parier pour un événement A de probabilité a. Le gain de l'un ou de l'autre pari rapporte la même somme, la perte ne coûte rien.

La *méthode du pari* postule que l'individu parie pour X s'il estime Pr X $> a$ et pour A s'il estime Pr X $< a$. Ainsi, grâce au choix de l'individu, « nous connaîtrons la relation qu'il établit entre la valeur inconnue Pr X de la probabilité et la valeur a » (1).

Cette position du problème est trop étroite, car le comportement qu'elle postule ne dépend pas de la quantité d'information I sur laquelle repose l'estimation de Pr X. Or, « seul l'infini pouvant vaincre le hasard » (Borel), tant que I reste fini, il y a dans l'estimation de Pr X une part d'information acquise et une part d'arbitraire initial (dans le processus de Bayes, la probabilité *á priori* Pr^0 X).

La méthode de Borel vaut pour le cas-limite où I est très grand. Par contre, dans le cas-limite où I est nul (ignorance absolue) il faut se tourner vers un autre critère, comme le minimax de Wald et Savage. Entre ces deux cas-limite, on a besoin d'une théorie plus nuancée, introduisant la quantité d'information dans le comportement.

Le comportement envisagé ici pour le cas d'information incomplète consiste à remplacer la stratégie pure d'Émile Borel par une *stratégie mixte*, partageant le pari entre X et A dans un rapport à définir, ou, si le partage est interdit par la règle du jeu, choisissant entre le pari pour X et le pari pour A au moyen d'un tirage au sort auxiliaire suivant des probabilités à définir.

Tout d'abord, dans le cas de l'information nulle, le principe du *regret*

minimax consiste à parier pour A avec la probabilité a et pour X avec la probabilité $1 - a$.

Dans le cas de l'information finie, la probabilité *a posteriori* est, comme le montre le processus de Bayes, fonction de la probabilité *a priori* et de l'information acquise :

$$\text{(1)} \qquad \text{Pr}X = f(\text{I}, \text{Pr}^0\text{X}).$$

On n'a plus le droit d'appliquer le principe minimax pour savoir si l'on doit parier pour A ou pour X parce qu'on n'est plus dans le cas d'ignorance absolue considéré plus haut : on sait quelque chose, et il faut en tenir compte.

Pour I donné, il existe une relation biunivoque entre $\text{Pr}^0\,\text{X}$ et Pr X, ces deux probabilités variant d'ailleurs dans le même sens. Appelons $b\,(\text{I})$ la valeur de la probabilité *a priori* pour laquelle la probabilité *a posteriori* prend la valeur a :

$$\text{(2)} \qquad a = f(\text{I}, b),$$

$\text{Pr}\,\text{X} < a$ et $\text{Pr}^0\,\text{X} < b$ sont alors deux formes de la même relation d'inégalité.

L'option entre les paris pour X et A est donc *équivalente* à l'option entre des paris pour deux événements fictifs Y et B, Y régi par la probabilité inconnue $\text{Pr}^0\,\text{X}$, B de probabilité connue $b\,(\text{I})$.

Comme on ne sait rien sur $\text{Pr}^0\,\text{X}$, on se trouve, pour le pari fictif, dans des conditions relevant du principe minimax. La solution consiste ainsi (la probabilité a du cas précédent étant remplacée par b) à parier pour Y, — donc pour X —, avec la probabilité $1 - b$, et à parier pour B — donc pour A —, avec la probabilité b.

Ainsi, l'ignorance engendrant l'hésitation, principe minimax et stratégie mixte restent-ils valables pour tout état incomplet de l'information. Mais le développement de celle-ci modifie la probabilité $b\,(\text{I})$ qui intervient dans la définition de la stratégie mixte.

Il est facile de voir, d'ailleurs, que si, à la limite, X est plus probable que A, $b\,(\text{I}) \to 0$, et que, dans le cas contraire, $b\,(\text{I}) \to 1$, de sorte que pour I très grand on retrouve la règle de Borel.

On a ainsi un critère fournissant une ligne de conduite continue entre les cas extrêmes de l'information nulle et de l'information infinie.

(1) *Valeur pratique et Philosophie des Probabilités*, chap. V, § 48, p. 84-86.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la notion de spin en Hydrodynamique relativiste des masses fluides en rotation.* Note (*) de M. **Maurice Kléman**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose une définition du spin en Hydrodynamique relativiste et une généralisation sur un cas particulier du théorème classique d'équiprojectivité des vitesses du corps solide.

1. Dans une Note précédente, l'étude du vecteur $\mathfrak{M}_{\mu\nu}G^{\mu}$ nous avait conduit à montrer l'existence d'un axe particulier du corps relativiste, l'axe central. Il est évidemment tentant d'étudier le dual du vecteur précédent, que nous noterons

(1) $$M_0 S_{\nu} = \widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu\nu} G^{\mu}, \qquad \text{où} \qquad \widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\mathfrak{M}^{\alpha\beta}.$$

Nous allons montrer que S_{ν} est indépendant du point d'espace-temps où il est calculé. On peut en effet écrire S_{ν} sous la forme développée

(2) $$F_{\lambda\mu\nu} = \mathfrak{M}_{\lambda\mu}G_{\nu} + \mathfrak{M}_{\mu\nu}G_{\lambda} + \mathfrak{M}_{\nu\lambda}G_{\mu},$$

où λ, μ, ν forment une permutation circulaire. $F_{\lambda\mu\nu}$ est un tenseur du troisième ordre, entièrement antisymétrique, donc un pseudo-vecteur.

Posant $M_{\mu\nu} = \int (x_{\mu}T_{\nu 0} - x_{\nu}T_{\mu 0})\, dv$, on a

(3) $$\mathfrak{M}_{\mu\nu} = M_{\mu\nu} + Y_{\nu}G_{\mu} - Y_{\mu}G_{\nu}.$$

Sous cette forme, on vérifie facilement que, quel que soit $\{Y_{\alpha}\}$, on a

$$F_{\lambda\mu\nu} = M_{\lambda\mu}G_{\nu} + M_{\mu\nu}G_{\lambda} + M_{\nu\lambda}G_{\mu}. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

Dans le repère particulier Π_0, défini par $G_i = 0$, nous pouvons interpréter les trois composantes d'espace de $\mathfrak{M}_{\mu\nu}$ et comme les composantes du moment cinétique interne (spin), et les trois composantes de temps comme les composantes de la distance à l'axe central; on a en effet

$$F_1^0 = G_0\mathfrak{M}_{32}^0 = \pm M_0\mathfrak{M}_{32}^0 = M_0 S^{1,0},$$
$$M_0^2 R_1^0 = G_0\mathfrak{M}_{10}^0 = \pm M_0\mathfrak{M}_{10}^0.$$

Enfin, dans le même repère,

$$S_0 = G_1\mathfrak{M}_{23}^0 + G_2\mathfrak{M}_{31}^0 + G_3\mathfrak{M}_{12}^0 = 0$$

apparaît comme le produit scalaire du moment cinétique (spin) par la quantité de mouvement totale : c'est le comoment classique d'un système de vecteurs.

Remarquons de plus que $dS_{\nu}/d\tau = 0$.

Notre définition du spin est fort avantageuse, puisqu'elle possède les propriétés du spin de la théorie quantique (le même en tous les points, indépen-

dance par rapport au temps). D'autre part, c'est une densité vectorielle du genre espace, qui n'offre donc pas prise aux critiques que M. Louis de Broglie [1] a formulées à l'égard des densités tensorielles ($\mathfrak{M}_{\nu\mu}$) conçues comme spin. Vigier et Bohm [2], ainsi que Halbwachs [3] avaient déjà introduit un moment cinétique du même type que le nôtre, mais défini en un point très particulier du corps relativiste, et qui n'était indépendant du temps que pour le mouvement à la Weyssenhoff [4], [2].

2. On peut, en chaque point de l'espace-temps, définir des invariants d'un type moins général que le précédent. Ainsi, si l'on se restreint aux dérivées premières $v_\mu = dY_\mu/d\tau$ le long de la ligne de courant

$$\sigma_\nu = \widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu\nu} v^\mu, \tag{4}$$

$$\mathfrak{M}_0 \rho_\nu = \mathfrak{M}_{\mu\nu} v^\mu. \tag{5}$$

En utilisant la relation

$$v_\nu = -(u_\alpha v^\alpha) u_\nu - \dot{\mathcal{R}}_\nu, \tag{6}$$

démontré dans une Note précédente, on peut exprimer σ_ν et ρ_ν en fonction de S_ν et R_ν, il vient

$$\sigma_\nu = -(u_\alpha v^\alpha) S_\nu - \widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu\nu} \dot{R}^\mu, \tag{7}$$

$$M_0 \rho_\nu = -(u_\alpha v^\alpha) M_0 R_\nu - \mathfrak{M}_{\mu\nu} \dot{R}^\mu. \tag{8}$$

On peut étudier le cas particulier

$$u_\alpha \dot{v}^\alpha = 0. \tag{9}$$

Cette relation signifie que le produit $u_\alpha v^\alpha$ est constant le long d'une ligne de courant, ou encore que toutes les vitesses unitaires le long d'une ligne de courant ont même projection sur l'axe central. Ce théorème ressemble au théorème d'équiprojectivité des vitesses de la Mécanique classique.

3. En particulier, on peut se donner comme définition du corps « solide » relativiste le cas où sur toutes les lignes de courant $u_\alpha v^\alpha$ est le même, c'est-à-dire $u_\alpha v^\alpha = -1$. Le champ des vitesses est alors, comme en Mécanique classique du corps solide, un champ de « moments ». Bien plus, l'équation (7) prend une forme remarquable, qui est celle du théorème de Koenig classique

$$\sigma_\nu = S_\nu - \widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu\nu} \dot{R}^\mu. \tag{10}$$

On peut interpréter σ_ν comme le moment cinétique pris au point quelconque $\{Y_\alpha\}$, S_ν comme le moment cinétique pris autour du centre de masse, et $-\widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu\nu} \dot{R}^\mu$ comme le moment pris en $\{Y_\alpha\}$ d'un point matériel situé sur l'axe, de masse M_0, à la distance R de $\{Y_\alpha\}$. Ceci se voit facilement dans le repère H_0, où l'on peut écrire

$$-\dot{R}^\mu \widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu i} = M_0 (R^j \dot{R}^k - R^k \dot{R}^j), \tag{11}$$

i, j, k formant une permutation circulaire de 1, 2, 3.

Remarquons d'ailleurs que ce cas correspond physiquement au fait que tous les points de la masse fluide se déplacent parallèlement à l'axe central.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) L. DE BROGLIE, *Théorie des particules à spin*, Gauthier-Villars, Paris, p. 54.

(2) D. BOHM et J. P. VIGIER, *Phys. Rev.*, **109**, n° 6, 1958.

(3) F. HALBWACHS, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1022 et **243**, 1956, p. 1098.

(4) J. WEYSSENHOFF, *Acta Phys. Polonica*, **9**, 1947, p. 7.

ÉLECTRICITÉ. — *Générateurs de haute tension à courant de particules électrisées sous pression intérieure.* Note (*) de M. **NGUYEN-TRINH-DZOANH**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le débit de courant haute tension I de notre générateur est pratiquement limité par les décharges défavorables issues des parois de l'ioniseur vers le nuage de particules électrisées ascendantes. Nous avons donc mis la machine d'essai sous pression intérieure et vérifié que le courant I est bien pratiquement proportionnel à la pression.

Soit $\rho = \Sigma_{1\,\text{cm}^3}\, p E_1 a^2$ la charge d'espace par 1 cm³ dans le tube T du côté ascendant, où

$$p = 1 + 2\,\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}; \qquad E_1 \# \sqrt{\frac{2i}{k}}; \tag{1}$$

E_1, champ électrique ionisé dû au fil axial; i, courant unitaire d'ionisation; k mobilité des ions; ε et a sont respectivement le pouvoir inducteur et le rayon moyen des particules de verre.

On en déduit facilement, en première approximation, l'expression du débit électrique du générateur à courant de particules électrisées,

$$I = \frac{3}{4}\,\frac{p}{\delta}\,\frac{m_0 E_1 R^2 u}{a}, \tag{2}$$

où δ, masse spécifique des particules de verre; R rayon du tube T, u vitesse du courant gazeux et m_0 nombre de grammes de particules dans 1 cm³.

Le courant débité I par la machine est, toutes choses égales, proportionnel à la teneur m_0. Mais le champ électrique $\vec{E}_3$ créé par le nuage de particules électrisées ascendantes à la sortie de l'ioniseur est lui aussi proportionnel à m_0, et l'on verra que c'est ce champ $\vec{E}_3$ qui pratiquement limite le courant.

En effet, en un point A quelconque à la sortie de l'ioniseur, le champ électrique $\vec{E}_3$ est la résultante de trois champs principaux :

1° le champ $\vec{E}_1$ lui-même (qui n'est pas radial à l'extrémité de l'ioniseur);

2° le champ $\vec{E}_2$ dû à la charge du collecteur;

3° le champ $\vec{E}_3$ mentionné plus haut.

C'est le champ $\vec{E}_3$, à peu près parallèle à l'axe du tube, qui est la composante dominante. D'après Virgitti (¹) :

$$\bar{E}_3 = 2\pi\rho R; \qquad \text{or} \quad \rho = \sum_{1\,\mathrm{cm}^3} p E_1 a^2 = \frac{p E_1 S}{4\pi},$$

S, surface élémentaire des particules dans 1 cm³ $= 3m_0/a\delta$, d'où

$$|E_3| = \frac{3}{2}\,\frac{p R m_0}{a\delta}\,|E_1|$$

et finalement

(3) $$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3.$$

Applications numériques. — Prenons le cas du régime à la pression atmosphérique. La tension du collecteur $U = 380$ kV, la tension appliquée au fil $V_1 = 16{,}5$ kV avec les données de la machine : $R = 2.5$ cm; la distance du collecteur à l'ioniseur $d = 88$ cm :

$$a \# 5.10^{-4}\ \mathrm{cm}, \qquad m_0 \# \frac{20\ \mathrm{g}}{54.10^3\ \mathrm{cm}^3} = \frac{1}{27}\,10^{-2}\ \mathrm{g\ cm}^{-3}.$$

Pour les particules de verre : $\delta \# 2$, $p \# 2$; d'où

$$E_1 = 6{,}6\ \mathrm{kV/cm}, \qquad E_2 = 4{,}3\ \mathrm{kV/cm}, \qquad E_3 = 18{,}8\ \mathrm{kV/cm}.$$

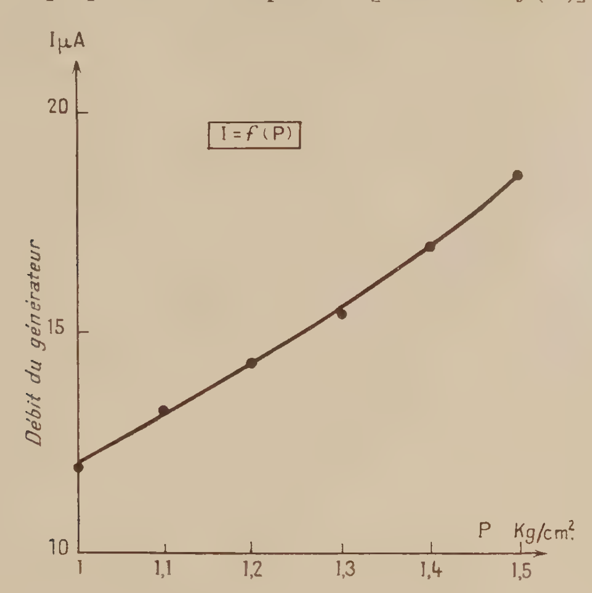
On voit que $\vec{E}$ s'approche bien de la tension de claquage dans l'air.

Lorsque le générateur fonctionne sous une pression déterminée P et fournit une tension fixée U, $\vec{E}_2$ est déterminé. Pour augmenter le débit, on doit faire croître en même temps m_0 (donc E_3), et aussi E_1 pour éviter l'étouffement de l'effet couronne; donc E lui-même croît. A un certain moment, des décharges partent des parois de l'ioniseur reliées à la terre vers le nuage des particules électrisées ascendantes, décharges très visibles à la pression ordinaire (tube T en verre), il s'ensuit immédiatement une décroissance rapide de I et U. D'où l'idée de multiplier la pression intérieure P par λ, le courant I pouvant être porté sensiblement à λI et avec une géométrie convenable, la puissance W à λ^2W.

Pas d'objections du côté du champ $\vec{E}_1$ qui n'est pas affaibli par la croissance de P. En effet dans (1), k est inversement proportionnel à P et, d'autre part, l'expérience montre que le courant d'ionisation i utilisable augmente lui-même avec P.

Les prévisions théoriques ont été mises en évidence dans le petit générateur d'essai utilisé. En effet, en nous limitant pour des raisons de sécurité à 500 g

seulement de surpression par rapport à la pression atmosphérique, nous avons pu porter la tension de 380 kV à plus de 500 kV et le courant débité de 12 μA à plus de 18 μA. Le débit électrique pour une tension donnée U du collecteur est pratiquement proportionnel à la pression [courbe $I = f(P)$].



En suivant l'évolution de la teneur en particules du gaz au moyen d'un système de cellules photoélectriques appropriées, installées entre les tubes de canalisation du courant gazeux et l'entrée de l'ioniseur, nous avons constaté en outre que :

1° A partir de la tension-seuil de l'effet couronne, la teneur en particules varie lentement en sens inverse de la tension appliquée au fil central. Cela est dû à la faible précipitation de particules de verre, en particulier sur les parois de l'ioniseur, malgré la vitesse du courant gazeux.

2° L'augmentation de la pression remet dans le circuit, sans courir le risque de décharges défavorables mentionnées plus haut, tout au moins une grande partie, sinon la totalité des particules qui étaient emmagasinées quelque part, par suite de la faible précipitation en question.

Nous signalons enfin que la surpression dans le générateur permet bien de pousser plus loin la tension d'alimentation critique V_{1c} de l'ioniseur correspondant au maximum de débit I. Cette tension V_{1c} croît d'ailleurs proportionnellement avec la pression. Pour une pression P fixée, aussitôt que V_{1c} correspondant est dépassé, on constate que le débit I décroît sensiblement. Cette perte est due sans aucun doute aux décharges nuisibles signalées et constatées à la sortie de l'ioniseur.

(*) Séance du 17 novembre 1958.
(1) Virgitti, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 1085.

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés des métaux des terres rares.* Note (*) de M. **Pierre-Gilles de Gennes**, transmise par M. Francis Perrin.

Pour comprendre le magnétisme des métaux des terres rares, on doit en particulier expliquer : *a.* le signe et la variation des points de Curie paramagnétiques (1); *b.* l'apparition fréquente du métamagnétisme (2), (3); *c.* les anomalies de résistivité (4); *d.* la forme remarquable de la chaleur spécifique magnétique (5).

Nous abordons ces questions en nous limitant provisoirement à la série qui va du gadolinium au thulium, où les ions magnétiques occupent un niveau de moment angulaire J bien défini (1). La petitesse de la couche (rayon $< 0{,}1$ Å) rend négligeables les couplages directs d'échange entre ces ions. Ils sont couplés par contre aux électrons de conduction

$$E_{\text{échange}} = \Gamma \sum_i \vec{S}_e . \vec{S}_{fi} \tag{1}$$

$\left(\vec{S}_e\right.$ est le spin d'un électron de conduction, $\vec{S}_{f1}$, $\vec{S}_{f2}$, ... sont les spins des électrons d'un même ion$\left.\right)$. Nous prenons pour simplifier Γ indépendant du vecteur d'ondes de l'électron de conduction. On prévoit que Γ varie peu dans le groupe (à part de petites modifications liées à celles du rayon de la couche et du paramètre du réseau). Si l'excitation de niveaux où J est modifié est négligeable, on peut remplacer $\sum_i \vec{S}_{fi}$ par $(g-1)\vec{J}$ où g est le facteur de Landé de l'ion. Nous aboutissons ainsi à une interaction

$$E_{\text{échange}} = G\vec{S}_e . \vec{J}\, \delta\left(\vec{R}_e - \vec{R}_0\right) \tag{2}$$

$\left(\right.$où $\vec{R}_0$ est la position de l'ion$\left.\right)$ où G varie essentiellement comme $g-1$.

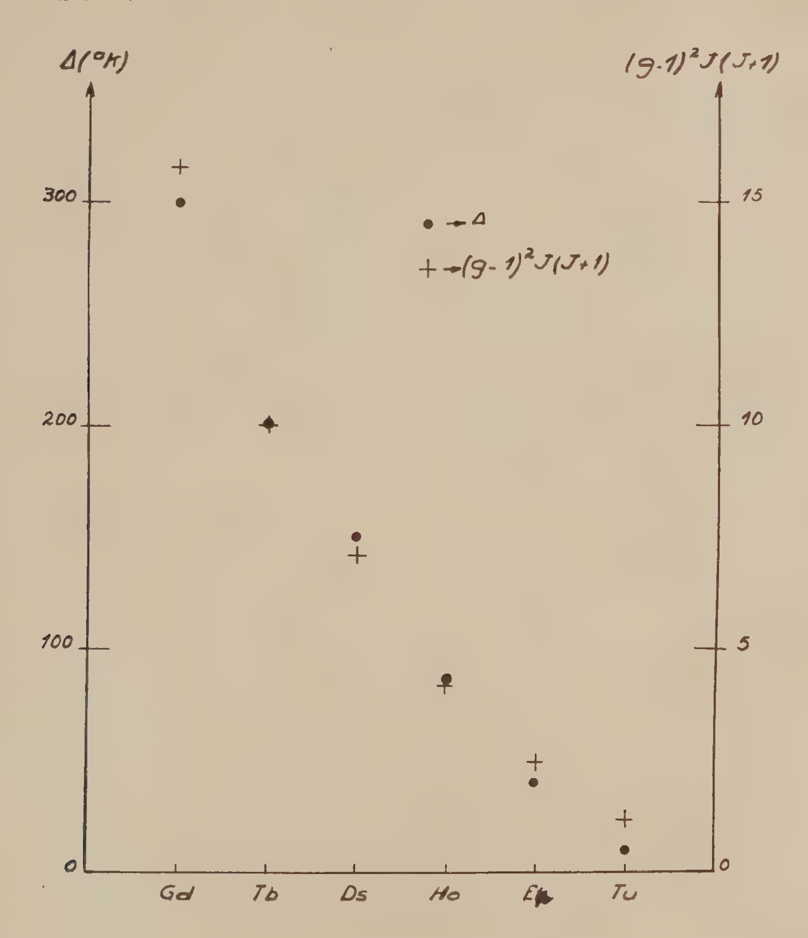
1. Il résulte de (2) une interaction indirecte entre ions, qui vaut, pour une bande de conduction parabolique (6), (7)

$$E_{\text{indirect}} = \frac{9\pi Z^2}{4} \frac{G^2}{v^2 E_F} \sum_{n>m} \vec{J}_n . \vec{J}_m F(2k_F R_{nm}), \tag{3}$$

où $Z(=3)$ est la charge ionique, v le volume atomique, E_F le niveau de Fermi, k_F le vecteur d'ondes correspondant, et $F(\rho) = \rho^{-4}(\rho\cos\rho - \sin\rho)$. On déduit de (3) un point de Curie paramagnétique Δ donné par

$$k_B \Delta = -\frac{3\pi Z^2}{4} J(J+1) \frac{G^2}{v^2 E_F} \sum_n F(2k_F R_{0n}). \tag{4}$$

Pour un métal hexagonal, avec $Z = 3$, la somme $\sum F$ vaut $-(68 \pm 2)\,10^{-4}$, Δ est donc positif, et varie comme $(g-1)^2 J(J+1)$, ce que l'expérience paraît confirmer (*fig.* 1).



2. Le couplage (2) produit également, dans le domaine paramagnétique, une résistivité par désordre de spin ρ_0 [8], [9], [10] qui est effectivement observée [4]. Dans l'approximation de Born, on trouve

$$\frac{\Delta}{\rho_0} = -\frac{6Z\hbar e^2}{mk_F v}\sum_n F(2k_F R_{0n}).$$

Cette relation conduirait à des masses effectives m de $3{,}1 \times$ masse électronique pour Gd et de 4,3 pour Dy.

3. L'équation (3) permet de comparer les énergies de différentes configu-

rations ordonnées. On trouve que les trois arrangements (— — + + + . . .), (— — — — — — — — — — + — . . .), (— — + — — — — — — — + — — — . . .) en plans perpendiculaires à l'axe c ont des énergies qui diffèrent de moins de 4 % : les effets magnetocristallins ont dans ces conditions un rôle décisif pour déterminer l'état de base. Ceci explique la fréquente apparition du métamagnétisme.

4. Le spectre $E_S(\vec{k})$ des ondes de spin déduit de (3) a une forme inhabituelle. Il semble, par l'étude de quelques directions particulières, pour le cas ferromagnétique, que $E_S(\vec{k})$ augmente brutalement pour $k \gtrsim k_c$ où k_c est environ 1/5 du rayon de la première zone. Pour les températures $T \gtrsim k_B^{-1} E_S(k_c)$ la chaleur spécifique, au lieu d'être en $T^{3/2}$, deviendrait constante, et l'aimantation $(M_0 - M_T)$ au lieu d'être en $T^{3/2}$ serait proportionnelle à T, exhibant donc une singularité plus faible que la chaleur spécifique. Ces deux faits sont qualitativement observés sur le gadolinium (2), (11), (12) à une température où les effets d'interaction entre ondes de spin sont encore négligeables (13).

En conclusion et malgré la rusticité des approximations, la longue portée et le caractère oscillant des couplages indirects semblent bien être à la base des propriétés magnétiques anormales des métaux de terres rares. Nous avons discuté ces problèmes avec MM. J. Friedel et A. Herpin, et Mme D. Pillard a effectué les calculs numériques.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) C. Henry La Blanchetais, *C. R. Colloque de Magnétisme*, Strasbourg, 1957, (et références incluses).
(2) F. Trombe, *C. R. Colloque de Magnétisme*, Strasbourg, 1957, (et références incluses).
(3) L. Neel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1824.
(4) S. Legvold, F. H. Spedding, F. Barson et J. F. Elliot, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 129.
(5) M. Griffel, R. E. Skochdopole et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 657.
(6) T. Kasuya, *Prog. Th. Phys.*, 16, 1956, p. 45.
(7) K. Yosida, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 893.
(8) T. Kasuya, *Prog. Th. Phys.*, 16, 1956, p. 58.
(9) P. G. de Gennes et J. Friedel, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 71.
(10) J. Friedel et P. G. de Gennes, *C. R. Colloque Magnétisme*, Strasbourg, 1957.
(11) J. F. Elliott, S. Legvold et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 28.
(12) J. A. Hofmann, A. Paskin, K. J. Tauer et R. J. Weiss, *J. Phys. Chem. Solids*, 1, [illegible], p. 45.
(13) F. J. Dyson, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1230.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propriétés électriques et magnétiques des lames minces d'antimoine.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani**, **Claude Vautier** et **Pierre Huet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Il est intéressant d'étudier les propriétés magnétoélectriques de l'antimoine, celui-ci donnant avec les métaux du groupe III (In, Ga) des composés présentant de hautes mobilités électroniques.

Nous donnons dans cette Note les principaux résultats relatifs à la résistivité, l'effet Hall et la magnétorésistance des lames minces d'antimoine obtenues par évaporation thermique, et d'épaisseurs comprises entre 100 Å et 2 500 Å.

En vue d'améliorer la reproductibilité des résultats, nous avons été conduits à recuire ces lames à 350° C sous une pression de 50 cm d'argon. Ce recuit entraîne une diminution d'environ 15 % de la résistivité des lames et rend linéaire la variation de la résistance avec la température. La figure 1 donne la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur, avant et après recuit. Pour les lames d'épaisseurs supérieures à 600 Å, la résistivité est constante et égale à deux fois celle du métal massif.

Effet Hall. — Les tensions de Hall, obtenues dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire au courant et au plan de la lame (champ et courant continus), sont rigoureusement proportionnelles à l'intensité du courant quels que soient le champ magnétique et l'épaisseur du dépôt. Les variations de ces tensions de Hall sont portées en fonction du champ magnétique sur la figure 2 et en fonction de l'inverse de l'épaisseur sur la figure 3. Ces différents résultats permettent le calcul de la constante de Hall R_H, que nous avons portée en fonction de l'épaisseur sur la figure 4. L'examen de ces courbes conduit aux conclusions suivantes :

1° La constante de Hall est toujours positive, ce qui entraîne une résultante de conduction par trous. Sa valeur limite, pour le domaine 0-2 500 Å, est 0,15 u. é. m. C. G. S. ; elle est en accord avec la valeur constante de 0,24 u. é. m. C. G. S. trouvée par Leverton et Decker [1] pour le domaine 0,8-2 μ.

2° Dans le domaine de champ magnétique (500 à 35 000 Oersteds) que nous avons utilisé, les tensions de Hall sont rigoureusement proportionnelles au champ (*fig.* 2).

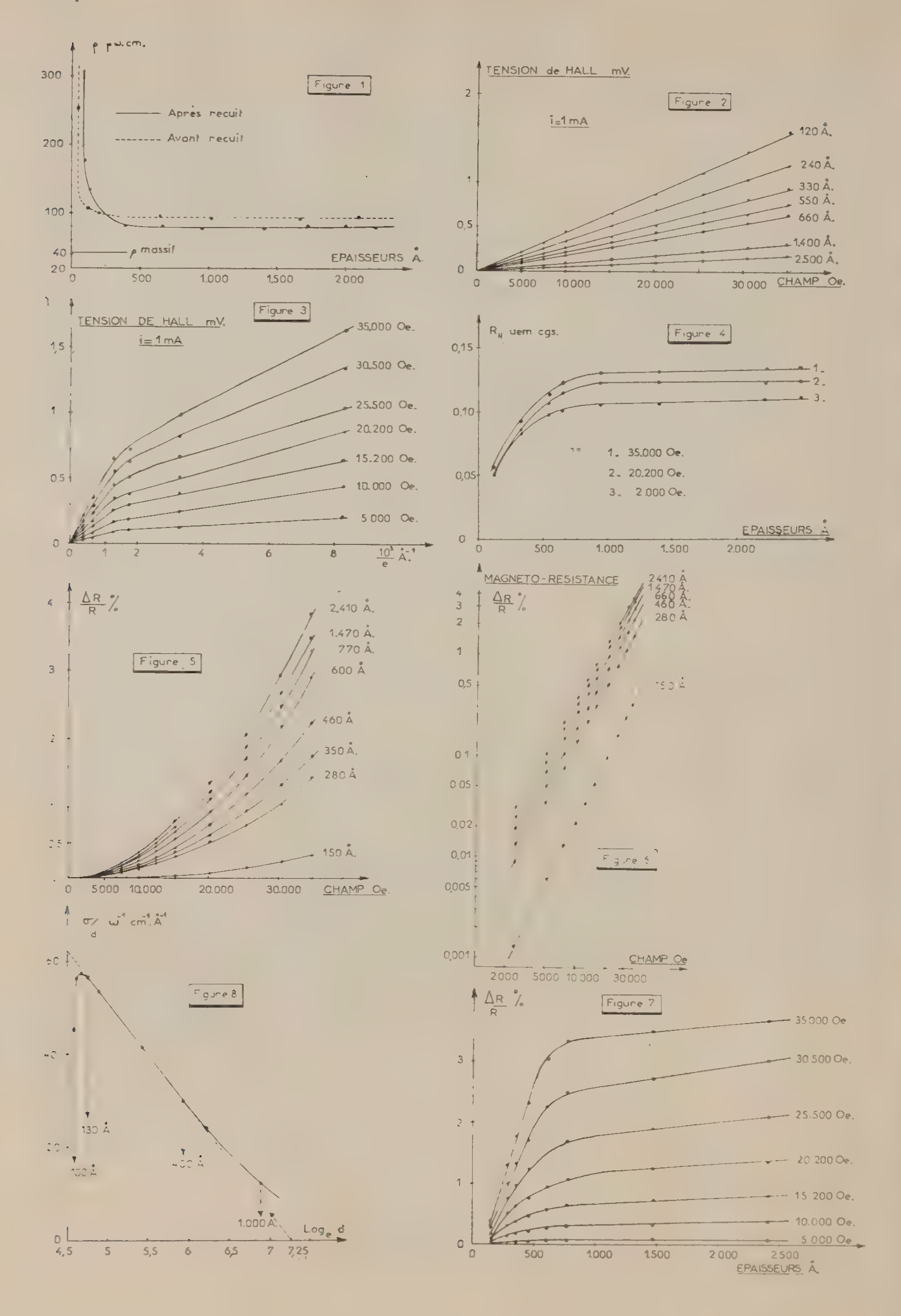
3° Au-dessus de 900 Å les tensions de Hall sont inversement proportionnelles à l'épaisseur (*fig.* 3), ce qui entraîne R_H constant (*fig.* 4).

Magnétorésistance : La magnéto-résistance a été mesurée à l'aide du montage alternatif utilisant l'opposition de phase et d'amplitude que nous avons précédemment décrit [2]. Les courbes traduisant les variations de $\Delta R/R$ en fonction du champ pour différentes épaisseurs, ont toutes une allure parabolique (*fig.* 5). La représentation de $\log \Delta R/R$ en fonction de $\log H$ conduit à un faisceau de droites sensiblement parallèles et de pente 2 (*fig.* 6), ce qui permet d'écrire $\Delta R/R = kH^2$ dans le domaine de champ considéré (2 000 à 35 000 Oersteds).

Enfin le réseau de courbes donnant la variation de $\Delta R/R$ en fonction de l'épaisseur (*fig.* 7) montre qu'aux fortes épaisseurs $\Delta R/R$ tend vers une valeur limite, le palier étant pratiquement atteint pour 900 Å.

Confrontation avec la théorie de E. H. Sondheimer [3].

Dans le cas où d/l, rapport de l'épaisseur de la couche au libre parcours


Figure 1
ρ μΩ.cm.
Après recuit
Avant recuit
ρ massif
EPAISSEURS Å.
Figure 2
TENSION de HALL mV.
i=1 mA
120 Å.
240 Å.
330 Å.
550 Å.
660 Å.
1.400 Å.
2.500 Å.
CHAMP Oe.
Figure 3
TENSION DE HALL mV.
i = 1 mA
35.000 Oe.
30.500 Oe.
25.500 Oe.
20.200 Oe.
15.200 Oe.
10.000 Oe.
5.000 Oe.
Figure 4
R_H uem cgs.
1. 35.000 Oe.
2. 20.200 Oe.
3. 2.000 Oe.
EPAISSEURS Å
Figure 5
ΔR/R %
2.410 Å.
1.470 Å.
770 Å.
600 Å
460 Å
350 Å.
280 Å
150 Å.
CHAMP Oe.
MAGNETO-RESISTANCE
2410 Å
1470 Å.
660 Å.
460 Å.
280 Å
CHAMP Oe
σ/d ω⁻¹ cm⁻¹ Å⁻¹
Figure 8
130 Å
100 Å
1.000 Å
Log_e d
Figure 7
35.000 Oe
30.500 Oe.
25.500 Oe.
20.200 Oe.
15.200 Oe.
10.000 Oe.
5.000 Oe
EPAISSEURS Å.

moyen des électrons est inférieure à 0,2 et dans le cas où tous les électrons sont diffusés ($p = 0$), la relation générale établie par Sondheimer peut se simplifier et s'écrire :

$$\frac{\sigma}{d} = \frac{3}{4}\frac{\sigma_\infty}{l}(\mathrm{Ln}\, l + c - \mathrm{Ln}\, d)$$

σ_∞ est la conductibilité du métal massif, c est une constante égale à 0,4228. Selon cette relation σ/d est une fonction linéaire de Ln d. C'est bien ce qu'indique la figure 8 où nous avons représenté les variations de σ/d en fonction de Ln d à partir de valeurs déduites de la courbe de la figure 1 (après recuit); dans l'intervalle 130-400 Å, les points de mesure sont situés sur une droite satisfaisant à l'équation ci-dessus. La pente de cette droite ainsi que son intersection avec l'abscisse permettent le calcul de l et de σ_∞. On trouve $l = 910$ Å et $\sigma_\infty = 28\,800\ \omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$, soit une résistivité à l'état massif de $35.10^{-6}\ \omega.\mathrm{cm}$, valeur en parfait accord avec celle, mentionnée dans les tables de constantes, qui est de $42.10^{-6}\ \omega.\mathrm{cm}$.

Quant au libre parcours moyen des électrons ainsi calculé il paraît également en accord avec les remarques que nous avons faites au sujet des variations de la résistivité, de l'effet Hall et de la magnéto résistance en fonction de l'épaisseur, variations se traduisant toutes trois par l'apparition d'un palier dont le début se situe vers 600 Å pour la résistivité et vers 900 Å pour l'effet Hall et la magnéto résistance.

La théorie de Sondheimer n'étant valable que pour les métaux simples présentant un réseau parfait jusqu'aux faibles épaisseurs, ce qui n'est pas le cas de l'antimoine, les valeurs de l et σ_∞ qu'elle permet de calculer sont à considérer comme des ordres de grandeur; ordres de grandeur toutefois très satisfaisants dans la comparaison avec les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) W. F. Leverton et A. J. Decker, *Physical Review*, **80**, nº 4, 1950, p. 732.

(2) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2869.

(3) E. H. Sondheimer, *Advances in Phys.* **1**, 1952, p. 1; H. Mayer, R. Nossek et H. Thomas, *Journal de Physique*, **17**, 1956, p. 204.

RÉFRACTOMÉTRIE. — *Mesure de la dispersion de liquides dans l'infrarouge entre 14 et 30 μ.* Note de Mme **Josette Vincent-Geisse**, Mlle **Mireille Queyrel**, et M. **Jean Lecomte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Extension jusqu'à 30 μ d'une méthode interférométrique indiquée précédemment pour la mesure d'indices de réfraction de liquides dans l'infrarouge. Application au tétrachlorure de carbone, au chloroforme et au benzène.

Nous avons décrit, dans des articles antérieurs ([1]), une méthode interférométrique pour la mesure d'indices de réfraction dans l'infrarouge entre 1 et 15 μ. Nous proposons ici une extension du procédé au domaine compris entre 15 et 30 μ.

Méthode. — 1° Nous utilisons, comme précédemment, un spectrographe à double faisceau, mais avec un prisme de bromure de césium, au lieu d'un prisme en chlorure de sodium.

2° L'interféromètre est encore une cuve à épaisseur variable, mais les lames sont, non plus en chlorure de sodium, mais en bromo-iodure de thallium, transparent jusqu'à 38 μ. L'indice de ce corps, voisin de 2,3, reste assez élevé pour fournir un pouvoir réflecteur suffisant au contact d'un liquide, sans adjonction d'une couche semi-réfléchissante.

3° Les calculs se présentent de la même manière que précédemment. L'épaisseur e du liquide se détermine au moyen des franges d'interférence obtenues avec la cuve vide. L'indice n s'exprime par la relation

$$2ne = K\lambda,$$

où K désigne l'ordre d'interférences et λ la longueur d'onde. On détermine K par la méthode déjà indiquée. La précision relative sur e devient meilleure dans cette région spectrale, puisque, à ordre d'interférence égal, les épaisseurs utilisées sont plus grandes. L'obtention d'un beau poli et d'une excellente planéité des lames de l'interféromètre se présente, par contre, avec TlBr TlI, comme plus difficile qu'avec NaCl.

Résultats. — Nous avons appliqué la méthode au tétrachlorure de carbone, au chloroforme et au benzène déjà étudiés jusqu'à 15 μ ([1]). La figure 1 indique les résultats obtenus.

Pour le *benzène* (courbe A), la discontinuité dans la courbe provient de la forte dispersion anomale due à la vibration 11 (suivant E. B. Wilson Jr), vers 677 cm^{-1}. Des filtres de Christiansen, obtenus avec des poudres de bromure de potassium, d'iodure de potassium et de bromure de césium, ont permis de vérifier les résultats.

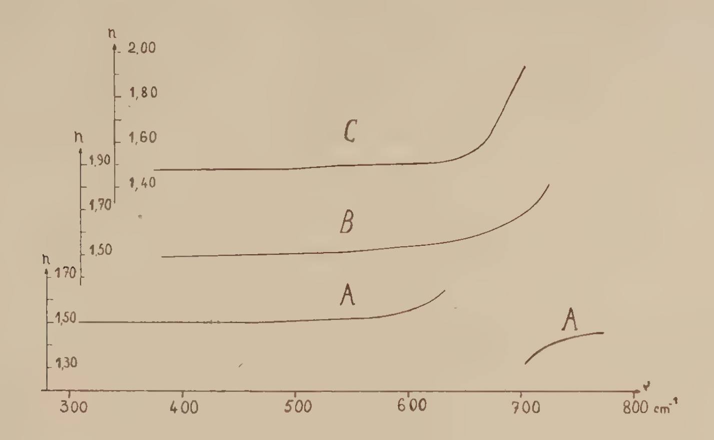
On remarquera, qu'au-delà de 450 cm^{-1}, l'indice de réfraction reste constant et voisin de la racine carrée de la constante diélectrique (1,51), ce qui indique l'absence de régions de dispersion anomale dans le spectre de plus basses fréquences.

Avec le *tétrachlorure de carbone* (courbe B), les valeurs élevées de l'indice vers 750 cm^{-1}, s'expliquent par la région de dispersion anomale (entre 12 et 14 μ) signalée antérieurement. Notre courbe prolonge celle de Kagarise et Mayfield, récemment publiée ([2]).

Relativement au *chloroforme* (courbe C), l'influence de la forte absorption, vers 762 cm^{-1} se fait sentir par les valeurs élevées de l'indice, vers 700 cm^{-1}, et confirme la dispersion anomale de notre précédent travail. On remarque

que la vibration vers 667 cm^{-1} ne se traduit pas sensiblement dans la courbe.

Nous nous proposons ultérieurement de prolonger les courbes de dispersion du *tétrachlorure de carbone* et du *chloroforme* pour étudier l'influence



des vibrations de déformation, actives en absorption, et situées respectivement à 313 et 366 cm^{-1}. Pour le premier, la racine carrée de la constante diélectrique (1,48) se trouve voisine de l'indice de réfraction mesuré à 400 cm^{-1} environ, ce qui ne laisse pas présager une dispersion anomale dans le spectre plus éloigné. Au contraire, pour le deuxième, l'indice calculé par la même méthode se placerait vers 2,28, c'est-à-dire très au-dessus des valeurs qu'il possède vers 400 cm^{-1}. On devrait donc s'attendre à une forte dispersion anomale au-delà de notre zone d'étude.

(1) J. Vincent-Geisse et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 577; *Revue d'Optique*, 37, 1958, p. 295-305.

(2) R. E. Kagarise et J. W. Mayfield, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 430-431.

LUMINESCENCE. — *Sur les transitions multiples et l'ionisation thermique des niveaux localisés dans le modèle des courbes de configuration.* Note (*) de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Francis Perrin.

Les opérateurs d'annihilation et de création, qui autorisent les seules transitions avec absorption ou émission d'un quantum de vibration entre états d'un oscillateur unique, permettent tous deux des absorptions et émissions d'un nombre quelconque de quanta entre états de deux oscillateurs dont la position d'équilibre est décalée.

Dans une Note précédente (1), j'ai montré, utilisant un résultat de Ruamps (2) que l'élément de matrice correspondant à une *émission lumineuse* dans le modèle des courbes de configuration n'est autre qu'une fonction de Laguerre

normée; une formule de sommation classique (formule de Myller-Lebedeff) fournit alors immédiatement la probabilité de l'émission. La même méthode nous donnera ici les probabilités des *transitions non radiatives*.

Nous utilisons les mêmes notations que dans la Note [1]. Nous considérons le passage de l'état fondamental U_0, dans lequel l'état de vibration des ions est caractérisé par le nombre quantique m, à l'état excité U_i dans lequel l'état de vibration est n. Le quantum de vibration $\hbar\omega$ est supposé le même dans l'état fondamental et l'état excité.

La transition s'effectue avec l'absorption de $p = m - n$ quanta.

Introduisons l'opérateur d'absorption (annihilation de phonons)

$$a\psi_m = \sqrt{m}\ [illegible]$$

et l'opérateur d'émission (création de phonons)

$$a^+\psi_m = \sqrt{m-1}\,\psi_{m-1}.$$

L'élément de matrice relatif à l'opérateur a est

$$\int \psi_n(r - r_0)\, a\psi_m(r)\, dr = \sqrt{m}\int \psi_n(r - r_0)\psi_{m-1}(r)\, dr = \sqrt{m}\,\Lambda_n^{p-1}(S),$$

Λ étant une fonction de Laguerre normée du paramètre configurationnel S [se reporter à [1] pour les notations]. L'élément de matrice de l'opérateur a^+ est $\sqrt{m+1}\,\Lambda_n^{p-1}(S)$.

Lorsque S est nul, c'est-à-dire lorsque les deux oscillateurs U_0 et U_i ne sont pas décalés ($r_0 = 0$), le seul Λ^p non nul est celui pour $p = 0$. Ainsi l'élément de matrice de l'opérateur a n'est différent de zéro que pour $p = 1$ (absorption d'un quantum) et celui de a^+ pour $p = -1$ (émission d'un quantum).

Mais lorsque S *n'est pas nul* tous les Λ sont différents de zéro. Ainsi *les opérateurs a et a^+ permettent toutes deux des absorptions et émissions d'un nombre quelconque p de phonons lorsque les oscillateurs U_0 et U_i sont décalés ($r_0 = 0$). Plus le décalage de Stokes $2S\hbar\omega$ entre l'émission et l'absorption de lumière sera grand, plus ces transitions non radiatives seront probables.*

La probabilité des transitions dues à l'opérateur a est [2]

$$P = \sum [illegible]$$

(l'indice i pour *ionisation* du niveau). La sommation s'effectue en dérivant par rapport à $z = \hbar\omega/kT$ la formule de Myller-Lebedeff. On trouve

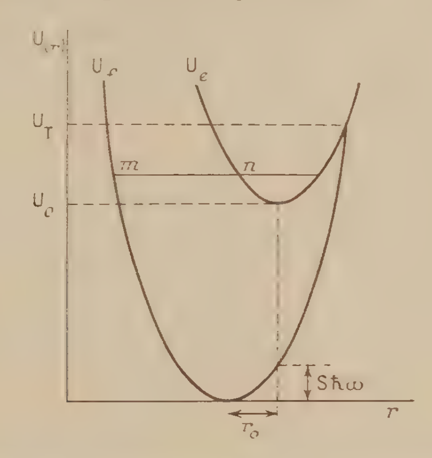
$$P = p\ [illegible]$$

en négligeant des termes linéaires en S (S petit).

Soit $\bar{n} = 1/(e^{z} - 1)$ le nombre moyen de phonons présents à la température T :

$$P_i = p\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)}\left[\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}}\right]^{-\frac{p}{2}} \exp[-S(2\bar{n}+1)]\, I_{p-1}\left[2S\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)}\right].$$

On a retrouvé la formule obtenue par Huang et Rhys [3], Pekar et collaborateurs [4], Vasileff [5] et d'autres auteurs [6], établie jusqu'alors dans le modèle où le cristal est décrit par ses 3N phonons.



Cependant le rôle des opérateurs a et a^* est différent dans le modèle des courbes de configuration (où les oscillateurs sont décalés et permettent des transitions à p quanta) et dans le modèle « à 3N phonons », où tous les oscillateurs oscillent autour de l'origine : chaque oscillateur ne peut y subir qu'une transition avec émission ou absorption d'un seul quantum, et l'on aboutit à une absorption de p phonons quand m oscillateurs ont perdu un quantum et n gagné un quantum.

L'approximation adiabatique pour le mouvement des ions montre que l'opérateur à considérer en réalité n'est pas a, mais $(a - a^*)/\sqrt{2}$. Si S est petit, la contribution à la probabilité d'absorption P_i de a sera suffisamment grande devant celle de a^* pour qu'on puisse négliger cette dernière. La formule ci-dessus est alors valable. Si S n'est pas petit, on n'aboutit plus à des formules pratiquement utilisables.

En changeant p en $-p$ dans l'expression de P_i, on obtient la probabilité P_c de capture non radiative par le niveau localisé (émission de phonons).

A basse température $P_i :: \exp(-U_0/kT)$ tandis que $P_c ::$ Cte; à température élevée l'energie d'activation pour P_i est U_T tandis que celle pour P_c est $U_T - U_0$ (*figure*). Dans les deux cas :

$$\frac{P_i}{P_c} :: \exp\left[-\frac{U_0}{kT}\right],$$

c'est donc l'énergie d'activation pour l'ionisation thermique à basse température U_0 qui intervient dans l'application du principe du bilan détaillé.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) D. Curie, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 404.

(2) J. Ruamps, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 2034.

(3) K. Huang et A. Rhys, *Proc. Roy. Soc.*, **204 A**, 1950, p. 406.

(4) M. A. Krivoglaz, *Z. Eksper. Theor. Fiz.*, **25**, 1953, p. 191.

(5) H. D. Vasileff, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 603; **97**, 1955, p. 891.

(6) R. Kubo et Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys. Jap.*, **13**, 1955, p. 1600; H. J. G. Meyer, *Physica*, **20**, 1954, p. 181. *Voir* P. Aigrain, *Cours de Physique des solides*, 1956-1957.

(7) à un facteur constant près, dépendant de la transition électronique.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Les filtres de Christiansen et leur application pour la détermination des indices de réfraction dans l'infrarouge de liquides et de solides.* Note de Mlle **Anne Jeramec**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les filtres de Christiansen, convenablement constitués, permettent de mesurer dans l'infrarouge les indices de réfraction de liquides ou de solides dans les cas où d'autres méthodes ne se montrent pas applicables.

Les filtres de Christiansen sont constitués par une poudre cristalline en suspension dans un liquide. Lorsque les indices de réfraction du liquide et de la poudre deviennent égaux, on obtient, pour des longueurs d'onde particulières λ_{CHR}, un milieu optiquement homogène qui donne lieu à un maximum de transmission. Ce phénomène, connu depuis longtemps, n'a donné lieu jusqu'ici, dans l'infrarouge, qu'à un nombre fort restreint de travaux. Nous nous proposons d'abord d'étudier les conditions d'existence de ce maximum, et ensuite de l'utiliser pour mesurer des indices de réfraction dans la partie infrarouge du spectre.

1. Jusqu'à présent, on n'a accordé que peu d'attention à l'angle sous lequel les courbes de dispersion du liquide et du solide se coupent. Avec CCl_4 et CsBr, vers 14,5 μ, le maximum de transmission bien net correspond à un angle correct : s'il reste trop faible, on n'obtient qu'un maximum de transmission très large et pratiquement inutilisable (quartz et dibromo-1.2 éthane vers 2,6 μ). Notons, en passant, que, dans des zones de dispersion anomale, les deux courbes de dispersion se coupent en deux points : généralement celui qui se trouve à l'intérieur de la bande d'absorption (du liquide par exemple), ne se décèle pas. Exceptionnellement, avec F_2Ca dans CCl_4 nous avons obtenu deux maximums (à 11,75 et 12,65 μ environ). En effet, l'existence d'un point d'intersection ne produit pas obligatoirement un maximum de transmission, si celui-ci tombe trop près de la bande d'absorption d'un des constituants (ClAg et CCl_4 vers 13,5 μ).

En dehors du voisinage de λ_{CHR}, la transmission du filtre reste habituellement faible et, pour qu'elle atteigne des valeurs suffisantes, l'épaisseur du filtre prend une importance particulière. (Étude de BrCs en poudre dans CCl_4.) Avec BrCs et F_2Ca en poudre, dans CCl_4, la grosseur des grains exerce une influence considérable sur le maximum de transmission à λ_{CHR}, respectivement à 14,4 μ et à 11,8 μ (*fig.* 1). Le diamètre optimum des grains se tient ordinairement aux environs de dix fois la longueur d'onde λ_{CHR}, alors que certaines prévisions théoriques conduiraient à une égalité entre la longueur d'onde et le diamètre.

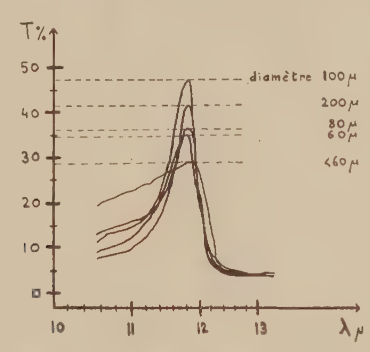


Fig. 1. — Variation de grosseur de grains pour le filtre F_2Ca-CCl_4.

La courbe de transmission ne présente généralement aucune symétrie. Si la bande d'absorption du liquide possède une longueur d'onde légèrement supérieure à λ_{CHR}, la transmission diminuera très rapidement après ce dernier point. Au contraire, si la bande se situe juste avant λ_{CHR}, on observera une montée brusque vers le maximum du côté des courtes longueurs d'onde. *Pratiquement, nous avons adopté des liquides à forte dispersion anomale* (CCl_4 *et* CS_2), *un diamètre de grains de* 100 μ *environ et une épaisseur de cuve de* 0,05 mm *environ.*

2. Si l'on connaît l'indice du solide, utilisé comme poudre, dans la région de λ_{CHR}, on en déduira facilement l'indice du liquide pour λ_{CHR} : c'est la technique que nous avons utilisée avec un certain nombre de substances solides (BrCs, FNa, F_2Ca, IK, ClK, ClNa, ClAg, MgO, quartz) dans des liquides (CCl_4, CS_2, dibromo-1.2 éthane, dichloro-1.2 éthane, alcool isopropylique), dont les deux premiers donnent les meilleurs résultats. Nous nous sommes assurée que les indices obtenus cadraient sensiblement avec ceux des déterminations de Mme Vincent-Geisse et J. Lecomte, par une méthode interférométrique.

3. On peut modifier la position du maximum de transmission d'un filtre en agissant sur l'indice du liquide : par dilution ou par élévation de température. CsBr en poudre, contenu en suspension dans différents mélanges

de tétrachlorure et de sulfure de carbone, donne lieu à deux λ_{CHR} (une pour chaque liquide), sauf naturellement dans le cas où chaque liquide se trouve pur). Pratiquement, λ_{CHR} se déplace vers 7 μ environ pour 2/3 de CCl_4 et 1/3 de CS_2 ; à 7,4 μ pour 10 % de CCl_4 et 90 % de CS_2 (CS_2 pur donne λ_{CHR} à 8,2 μ). Inversement de 14,45 μ pour CCl_4 pur, λ_{CHR} décroît jusqu'à 14,08 μ pour 25 % de CCl_4 dans 75 % de CS_2. Les indices de

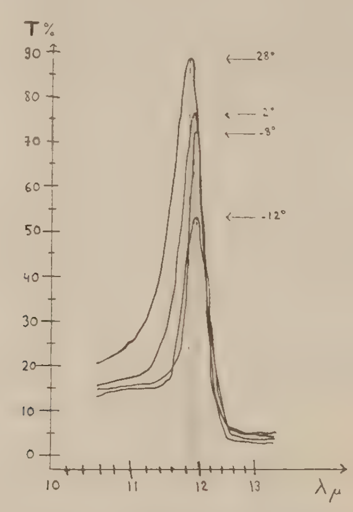


Fig. 2. — Variation de température pour le filtre F_2Ca-CCl_4.

réfraction du constituant liquide ont été mesurés antérieurement par J. Ramadier-Delbès au moyen d'une méthode interférentielle. En passant, les filtres de Christiansen permettent de vérifier la formule donnant les indices de réfraction pour un mélange de liquides.

Une variation de température relativement faible permet de modifier la position du maximum de transmission, en raison de la sensibilité des indices de réfraction des liquides aux modifications de température. Pour le filtre BrCs—CCl_4, on trouve $\lambda_{CHR} = 14{,}49$ μ (à 25° C) et 14,28 μ (à 36° C). La figure 2 donne l'aspect du phénomène pour le filtre F_2Ca-CCl_4. Ces déterminations conduisent à un ordre de grandeur pour la variation du coefficient de température de l'indice de réfraction *dn/dt*, à une longueur d'onde donnée CHR. A 6 μ, nous avons trouvé pour CS_2 $dn/dt = -0{,}00025$. Pour CS_2 comme pour CCl_4, *dn/dt* reste négatif : une élévation de température produira donc un déplacement vers de plus faibles indices de la courbe de dispersion, il s'ensuivra que le point d'intersection de celle-ci avec la courbe correspondante de CsBr se déplacera vers de plus courtes longueurs d'onde, ce qui explique la diminution mesurée de λ_{CHR}, quand la température croît.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des protons émis par* ^{55}Mn *et* ^{75}As *soumis aux neutrons de* 14 MeV. Note (*) de MM. **Paul Avignon** et **Louis Rosier**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous nous sommes proposé d'étudier les protons émis par un certain nombre d'isotopes pairs-impairs à l'aide d'une méthode d'émulsion nucléaire. Aucun effort n'a été tenté dans cette première étape pour obtenir la distribution angulaire, mais on a cherché un rendement élevé, les isotopes en cause ayant des sections efficaces relativement faibles.

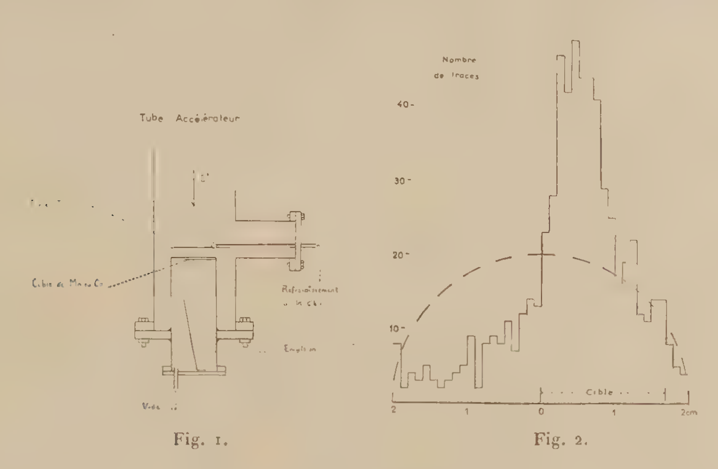


Fig. 1. Fig. 2.

Mode expérimental. — *a*. Les neutrons sont obtenus par réaction (d + T) à l'aide d'un générateur Cockroft-Walton de 150 kV. Le rendement de cet appareil en neutrons est suivi par compteur à BF_3, pour certaines expériences par compteur à scintillation (cristal de stylbène) et enfin, par les étoiles de la réaction ^{12}C (n, n') 3 α dans les émulsions.

b. Les cibles sont préparées par électrolyse ou évaporation thermique (dans le cas du Mn, nous avons même travaillé avec les deux genres de cibles pour éliminer d'éventuels effets dus à l'hydrogène occlus dans le dépôt électrolytique). Ces dépôts avaient une masse superficielle de l'ordre de 12 mg/cm^2).

c. Les émulsions utilisées sont des C 2 400 μ. Elles sont développées au ID 19, et dépouillées avec des microscopes Leitz par nous-mêmes.

La figure 1 montre la disposition relative de la cible de tritium, de la cible de l'isotope étudié et de l'émulsion. Ces deux derniers éléments sont placés dans une chambre à vide recouverte intérieurement d'or, d'une manière analogue à celle utilisée par Allan (1). Le fond circulaire $\varnothing = 4$ cm de cette chambre se trouve sous la cible de tritium et porte la cible étudiée

sous forme d'une bande de 15 mm de large. Cette bande borde le diamètre du fond qui est sensiblement normal au plan de l'émulsion.

Au cours du dépouillement, on retient les traces de protons qui pénètrent dans l'émulsion et l'on mesure leurs longueurs et les angles qu'elles font avec le grand axe de l'émulsion et sa surface. On peut ainsi remonter à l'origine des protons dans le plan de la cible. Les traces, dont l'origine se place dans la région du cercle de fond dépourvue de cible, servent ainsi à déterminer le « bruit de fond » du dispositif. Pratiquement, on se contente d'utiliser les composantes angulaires de la trace dans le plan de l'émulsion et de déterminer l'abscisse de son origine sur un axe parallèle à l'émulsion et situé dans le plan du fond de la chambre. La figure 2 montre un tel diagramme d'origine.

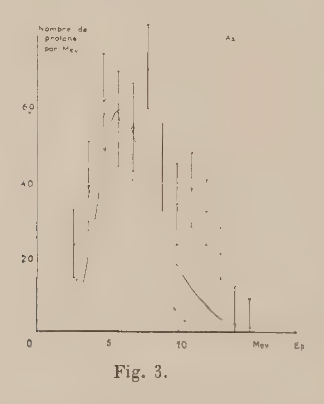


Fig. 3.

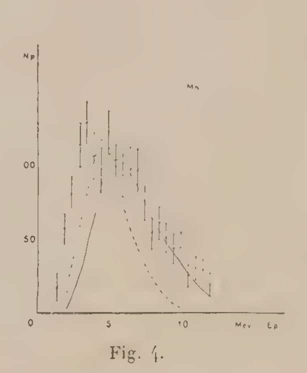


Fig. 4.

Résultats. — 1° *Sections efficaces totales relatives pour l'émission de protons.* — Les rendements en protons émis ont été comparés à celui de Ni. En supposant une distribution isotrope pour l'émission des protons et en utilisant les valeurs trouvées par Allan [1] pour Ni_{58} et Ni_{60} on obtient :

Ni naturel.	^{55}Mn.	^{75}As.
440 mb	110 mb ± 15	115 mb ± 15

2° *Spectres énergétiques.* — Les figures 3 et 4 montrent les distributions énergétiques de protons pour le Mn_{55} et As_{75}. On a également étudié le spectre du Ni naturel et vérifié qu'il était bien conforme à celui obtenu par Allan pour les deux isotopes principaux Ni_{58} et Ni_{60}, compte tenu de leur abondance isotopique. Les histogrammes sont obtenus après correction de la perte d'énergie des protons dans la cible elle-même et mouvement propre déduit, comme il a été indiqué plus haut.

Discussion. — Sur les figures on a porté la forme de spectre due à la seule réaction (n, p) et déduite du modèle statistique. On a utilisé les calculs de Weisskopf pour la section efficace de capture (avec un rayon

nucléaire $r = 1{,}5.10^{-13}$ $A^{1/3}$). Comme températures nucléaires on a pris :

— soit les valeurs tirées de l'expression semi-empirique de Lang-Le Couteur [2]

$$U = \frac{At^2}{10{,}5\ \text{MeV}} \quad \text{(courbes pleines)},$$

U, énergie d'excitation; A, nombre de masse; t, température;

— soit une température déduite d'un récent travail d'Allan [3] sur le Cu_{63}, en gardant toutefois la variation en fonction de A (courbes pointillées).

Ceci revient en fait à comparer les valeurs expérimentales avec deux valeurs extrêmes de températures nucléaires.

1. Énergies < 5 MeV. — L'excès de protons de basses énergies peut facilement être interprété comme dû aux réactions (n, np), qui sont énergétiquement possibles dans les deux cas. En effet, d'après Feather [4], on a les énergies de liaison :

	Neutron.	Proton.
^{55}Mn	$10{,}0 \pm 0{,}2$ MeV	$7{,}84 \pm 0{,}2$ MeV
^{75}As	$10{,}1 \pm 0{,}2$ MeV	$6{,}75 \pm 0{,}2$ MeV

Par ailleurs, l'effet de barrière de potentiel est plus important dans le cas de As_{75}; en particulier pour le domaine d'énergie où l'émission d'un proton est favorisée par rapport à celle d'un neutron. Il est donc normal que la contribution (n, np) soit plus faible dans ce cas.

2. Énergies > 5 MeV. — *Cas du* Mn. — Avec une température nucléaire élevée, comme celle obtenue avec la formule de Lang-Le Couteur, on peut à la rigueur rendre compte de la majeure partie du spectre. Mais des valeurs plus faibles, voisines de 1 MeV, comme celle déduite expérimentalement par Allan [3], pour le Cu_{63}, laissent inexpliquée une partie importante du spectre.

Cas de As. — Il est, cette fois, tout à fait impossible de rendre compte du spectre, même avec une température élevée.

Comme il est difficile de justifier l'utilisation de températures précises, nous ne pensons pas qu'il soit possible de pondérer les contributions relatives d'effets statistiques ou directs dans ces résultats. Par ailleurs, la statistique est encore insuffisante pour résoudre d'une façon claire en raies, l'excès de protons de hautes énergies. Il est bien évident toutefois que l'écart avec les formes déduites du modèle statistique est beaucoup plus important pour ces deux nucléides que pour des nucléides à grandes sections efficaces comme Ni_{58} ou Ni_{60}.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

[1] D. L. Allan, *Proc. Phys. Soc.*, A 70, 1957, p. 195.

([2]) J. M. Lang, *Proc. Phys. Soc.*, A 67, 1954, p. 586.
([3]) D. L. Allan, *Nuclear Physics*, 6, 1958, p. 464.
([4]) N. Feather, *Adv. in Phys.*, 2, avril 1953, p. 141.
([5]) D. L. Allan, *Nuclear Physics*, 3, 1958, p. 464-476.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Effet Overhauser dans les charbons et graphites.* Note (*) de MM. **Anatole Abragam**, **André Landesman** et **Jacques Michel Winter**, transmise par M. Francis Perrin.

La méthode d'Overhauser a permis d'augmenter considérablement les signaux de résonance nucléaire provenant des protons contenus dans un charbon paramagnétique à raie étroite et des noyaux ^{13}C du graphite.

Dans les solides non métalliques, la méthode de polarisation dynamique proposée par Overhauser ([1]) n'est pas toujours applicable ([2]), ([3]). Son utilisation présuppose l'existence d'un réservoir d'énergie à spectre continu, fournissant l'énergie requise pour les divers renversements simultanés des spins électroniques et nucléaires. Un tel réservoir peut être constitué par l'énergie cinétique des électrons de conduction, c'est le cas du graphite, du silicium, etc. On peut penser que l'énergie d'échange qui existe entre les spins d'électrons liés et qui a pour effet de rétrécir considérablement la largeur de leur raie de résonance, pourrait par son spectre continu jouer un rôle analogue. L'effet Overhauser devrait donc être observable dans les paramagnétiques solides à raies très étroites comme certains charbons, certains radicaux libres (diphényl, picryl, hydrazyl, etc.).

Expérience sur les charbons à raie étroite. — Nous avons observé à la température ordinaire une augmentation par un facteur 150 environ du signal de résonance nucléaire des protons existant à l'intérieur d'un charbon paramagnétique à raie étroite. (La demi-largeur est d'environ 0,25 Gs.) La raie de ces protons est large (demi-largeur 2,5 Gs, $T_1 = 6.10^{-3}$ s). Le signe du signal augmenté correspond à un couplage scalaire électron-noyau $A\,\dot{I}.\dot{S}$ ([2]), ([4]).

Le dispositif expérimental comprend un oscillateur autodyne pour l'observation des signaux nucléaires, dont la self entourant l'échantillon est placée dans une cavité excitée à 9 000 MHz par un magnétron fournissant 8 W. Le signal naturel n'est pas observable et l'augmentation de polarisation nucléaire a pu être estimée en comparant la sensibilité de ce dispositif à celle d'un spectromètre sensible permettant l'observation du signal naturel.

L'augmentation théorique maximum est $\mu_e/\mu_p = 660$.

La même expérience avait été préalablement tentée sans succès sur les noyaux de ^{13}C (1 % d'abondance isotopique) du même charbon; cet

échec s'explique par la faiblesse du signal due à l'élargissement de la raie de ^{13}C par les protons de l'échantillon bien plus nombreux que prévu.

Expériences sur le graphite. — Les temps T_1 des noyaux de ^{13}C dans les graphites que nous avons étudiés, sont compris entre 2 et 10 mn. Ceci permet de séparer dans le temps et l'espace l'irradiation des spins électroniques de la mesure de la polarisation de ^{13}C ([4]).

Soit P_0 (H) la polarisation naturelle et P (H) la polarisation dynamique des spins nucléaires « préparés » par un long séjour (plusieurs fois T_1) dans un champ H. Les polarisations sont mesurées en valeur relative par les signaux de passage rapide ([5]) obtenus à fréquence fixe (7,6 MHz) qui leur sont proportionnels.

P_0 (75) donnant un signal inobservable, on mesure $P(75)/P_0$ (7 000) d'où $P(75)/P_0(75)$ est déduit.

Selon les graphites utilisés on observe des augmentations P/P_0 variant entre 300 et 100 à la température ordinaire. Il est à remarquer que la résonance électronique n'a pas pu être observée directement dans ces échantillons et que cette expérience en constitue donc une détection indirecte sensible.

Contrairement à ce qu'on observe pour le ^{29}Si ([4]) l'effet décroît avec la température. L'échantillon qui donne $P/P_0 = 300$ à la température ordinaire, donne $P/P_0 = 100$ à $T = -80°$ et le signal P n'est plus observable à la température de l'air liquide.

T_1 varie appréciablement avec la température : $T_1 = 2$ mn à la température ordinaire, $T_1 = 10$ mn à la température de l'air liquide.

Le comportement des graphites irradiés par des neutrons est sensiblement différent et se rapproche de celui des charbons paramagnétiques.

Ils possèdent une raie paramagnétique intense (largeur 4 Gs). Les temps de relaxation du ^{13}C sont plus courts (45 s) et ne varient pas avec la température. Une augmentation P/P_0 de l'ordre de 150 a été observée à la température ordinaire et de l'ordre de 50 à la température de l'air liquide. Une interprétation de la variation des propriétés avec la température sera présentée ultérieurement.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) A. Overhauser, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 689; 92, 1953, p. 411.
(2) A. Abragam, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1730.
(3) A. Abragam et W. G. Proctor, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.
(4) A. Abragam, J. Combrisson et I. Solomon, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1039.
(5) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 1160.

CATALYSE. — *Loi hyperbolique de désactivation d'un catalyseur platine-alumine.* Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain** et **Raymond Maurel**, présentée par M. Paul Pascal.

L'activité des catalyseurs platine-alumine dans la déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane diminue avec le temps selon une loi hyperbolique, que nous interprétons par une réaction de polymérisation du second ordre à la surface du catalyseur.

L'*encrassement* des catalyseurs métalliques au cours des réactions de contact des hydrocarbures a été souvent observé depuis Sabatier [1]. Il est dû à la formation de dépôts carbonés sur leur surface.

Cet encrassement est particulièrement rapide lors de la déshydrogénation des cyclohexanes à carbone quaternaire, sur le platine supporté, vers 300° [2], [3]. Nous avons étudié la réaction du triméthyl-1.1.3 cyclohexane :

$+ CH_4 + 2H_2$

$+ 3H_2$

Le montage expérimental comporte un dispositif d'injection du carbure à vitesse constante, suivi d'un vaporiseur, et d'un lit fixe de catalyseur maintenu isotherme.

Le taux de conversion global, τ, est mesuré par la vitesse de sortie des gaz (3 moles de gaz par mole de carbure converti), ou l'analyse de prises des produits liquides par chromatographie en phase vapeur.

Le taux de conversion au cours d'un essai décroît très rapidement avec le temps (*fig.* 1). Sa variation est bien représentée par la loi hyperbolique (*fig.* 2) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + et.$$

t, temps;
τ_0, e, constantes;
après la chute initiale plus rapide des 5 à 10 premières minutes.

Les deux constantes τ_0 (activité initiale) et e (coefficient d'encrassement) sont parfaitement reproductibles, après régénération du catalyseur par combustion du dépôt carboné et réduction par l'hydrogène (jusqu'à 17 régénérations).

On trouve ainsi que le coefficient e augmente avec la vitesse spatiale du carbure et diminue quand la température de travail croît.

La loi hyperbolique permet l'extrapolation au temps zéro du taux de conversion et par suite l'étude cinétique de la réaction, qui sera décrite ultérieurement.

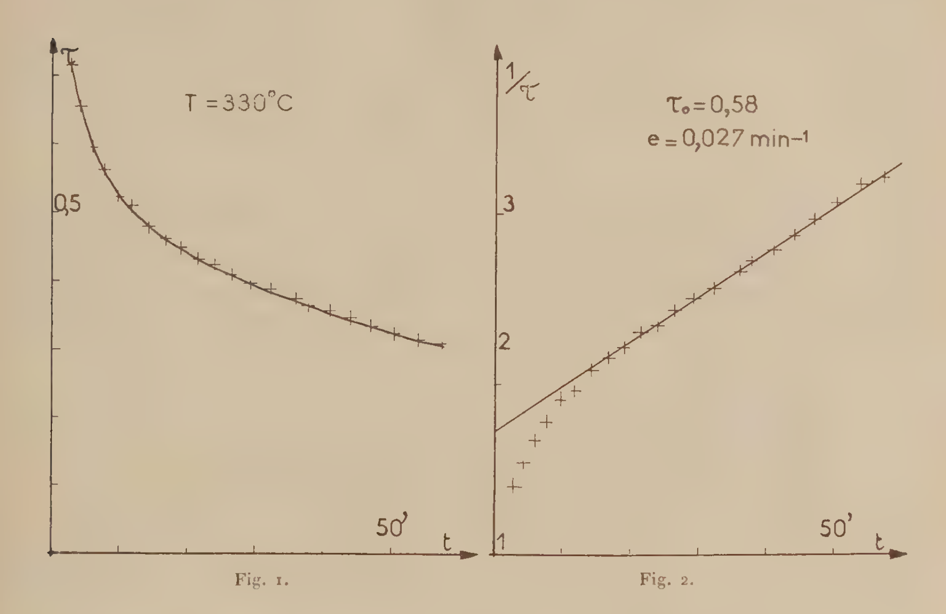


Fig. 1. Fig. 2.

Interprétation. — La cinétique de l'encrassement a été rarement étudiée. Elle s'interprète au mieux par une réaction de polymérisation des hydrocarbures adsorbés sur la surface active selon une loi du deuxième ordre. E. F. G. Herington et E. K. Rideal expliquent ainsi la chute exponentielle d'activité des catalyseurs de déshydrocyclisation des paraffines tels que Cr_2O_3-Al_2O_3 ([4]). A. L. Pozzi et A. F. Rase ont trouvé plus récemment une loi hyperbolique de désactivation du système Ni-Al_2O_3 dans l'hydrogénation de l'isobutène, bien que leurs calculs conduisent uniquement à une loi exponentielle ([5]).

Nous proposons l'interprétation suivante de la loi hyperbolique, partant de la même hypothèse.

La vitesse de polymérisation est à chaque instant proportionnelle au nombre de paires de molécules adsorbées sur des sites voisins. Désignons par N_0 le nombre initial de sites sur la surface active, et par N_t le nombre de sites à l'instant t non encombrés par les polymères. Le carbure adsorbé occupe une fraction θ constante de ces sites actifs, soit θN_t sites au total. θ serait par exemple donné par l'isotherme de Langmuir. Les n voisins d'un site quelconque se répartissent en $n[(N_0 - N_t)/N_0]$ bloqués par le polymère, et $n(\theta N_t/N_0)$

occupés par des molécules d'hydrocarbure. Le nombre de paires de molécules adsorbées sur des sites voisins est donc : $(n/2)\theta^2(N_l^2/N_0)$, et la vitesse de disparition des sites actifs par polymérisation est

$$-\frac{dN_l}{dt}=k\theta^2\frac{N_l^2}{N_0},$$

$$\frac{1}{N_l}=\frac{1}{N_0}+\left(\frac{k\theta^2}{N_0}\right)t.$$

Cette loi conduit à la loi hyperbolique de désactivation

$$\frac{1}{\tau}-\frac{1}{\tau_0}=ct$$

si la relation entre les inverses de τ et de N_l est linéaire. Cette relation doit être assez proche de la loi cinétique rigoureuse liant τ à N_l pour être correcte dans un large intervalle de valeurs de τ. Expérimentalement, nous l'avons vérifiée pour des variations de 5 à 30 % de τ, t atteignant 3 h.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) Sabatier, *La catalyse en chimie organique*, 2e éd., 1920, p. 38.

(2) Kazanskii et Liberman, *Chem. Abst.*, 42, 1948, p. 4537 *b*.

(3) Pines, Jenkins et Ipatieff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6226.

(4) Herington et Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, 184 A, 1945, p. 434.

(5) Pozzi et Rase, *Ind. and Eng. Chem.*, 50, 1958, p. 1075.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Détermination du rapport du module de cisaillement des lames externes au module de cisaillement de la lame centrale d'un trilame symétrique.* Note (*) de M. **Gaston Collette**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons développé une méthode de mesure du rapport du module de cisaillement des lames externes au module de cisaillement de la lame centrale d'un trilame symétrique. Cette méthode, applicable au cas où les lames externes sont constituées par un matériau très fragile, (oxyde métallique par exemple) a été vérifiée sur un trilame fer-cuivre.

A l'aide d'un appareil plus spécialement destiné à la mesure du coefficient de frottement intérieur d'éprouvettes rigides (1) nous avons pu mesurer le rapport du module de cisaillement des lames externes au module de cisaillement de la lame centrale d'un trilame symétrique. Rappelons que l'éprouvette est mise en oscillations forcées de très faible amplitude à l'aide d'un fil de torsion de section circulaire portant au voisinage de son milieu une masse oscillante.

La méthode consiste à mesurer la période des oscillations :

a. du système fil + lame identique à la lame centrale du trilame, ce qui permet de calculer le rapport entre le module de cisaillement de la lame centrale du trilame et le module de cisaillement du fil;

b. du système fil + trilame, ce qui permet de calculer le rapport entre le module de cisaillement des lames externes du trilame et le module de cisaillement du fil.

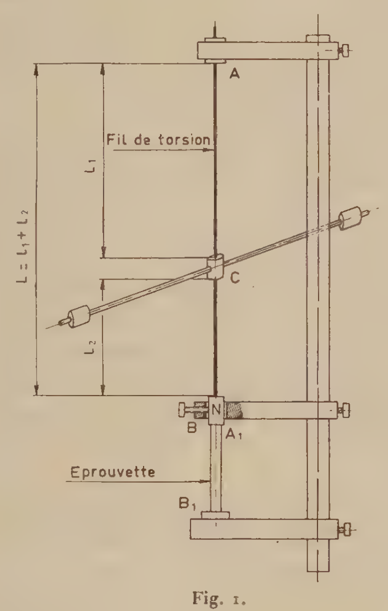


Fig. 1.

E
e
c_1
e
b
Lame centrale
Lames extérieures

Fig. 2.

a. Soit (*fig.* 1) :

L la longueur totale du fil de torsion;

l_2 la longueur de la partie inférieure du fil;

d le diamètre du fil;

G_f le module de cisaillement du fil;

G_l le module de cisaillement de la matière constituant la lame centrale du trilame;

T_1 la période des oscillations du fil pincé aux deux extrémités;

T_2 la période des oscillations du système : fil + lame centrale du trilame;

R la rigidité à la torsion de l'éprouvette.

On démontre facilement que ces paramètres sont liés par la relation suivante :

$$(1)\qquad R = \frac{\pi d^4}{32}\,\frac{B - 1}{L - l_2 B}\,G_f$$

avec

$$(2)\qquad B = \frac{T_1^2}{T_2^2}\,\frac{L}{l_2}.$$

L'éprouvette est constituée par une lame métallique de section rectangulaire fixée entre deux mâchoires à chaque extrémité. Elle ne subit, pendant l'expérience, que des torsions extrêmement faibles (0,0025 radian pour une longueur entre fixations égale à 50 mm).

La rigidité à la torsion R peut donc s'exprimer avec une très bonne approximation ([2]) par la formule

$$(3) \qquad R = k\frac{bc^3}{l_3}G.$$

b étant la largeur de la lame, c étant l'épaisseur, l_3 la longueur entre fixations.

Le rapport b/c étant de l'ordre de 20, on peut prendre $k = 1/3$.

En remplaçant, dans l'équation (1), la valeur de R donnée par l'équation (3), on trouve

$$(4) \qquad \alpha = \frac{G}{G_f} = \frac{3\pi d^4}{32}\,\frac{l_3}{bc^3}\,\frac{B-1}{L-l_2 B}.$$

La mesure des paramètres composant le deuxième membre de l'équation (4) fournit immédiatement la valeur de α.

b. Soit (*fig.* 2) :
c_1 l'épaisseur de la lame centrale du trilame;
e l'épaisseur de chaque lame externe du trilame;
$E = c_1 + 2e$, l'épaisseur totale du trilame;
l'_3 la longueur du trilame entre fixations;
G_{ex} le module de cisaillement de la matière des lames externes du trilame;
T'_2 la période des oscillations du système : fil + trilame;
B' l'expression $(T_1/T'_2)^2(L/l_2)$;
α' le rapport G_{ex}/G_f.

On démontre immédiatement que

$$(5) \qquad \alpha + \left[\left(\frac{E}{c_1}\right)^3 - 1\right]\alpha' = \frac{3\pi d^4}{32}\,\frac{l_3}{bc_1^3}\,\frac{B'-1}{L-l_2 B'},$$

à condition que le rapport b/E soit aussi de l'ordre de 20.

La valeur de α étant déterminée grâce à l'équation (4), l'équation (5) fournit immédiatement α', ce qui permet de calculer le rapport α'/α.

Nous avons vérifié la validité de notre théorie en opérant sur un trilame fer-cuivre dont la lame centrale était constituée par le fer. Une première expérience nous a permis de déterminer le rapport α entre le module de cisaillement du fer utilisé et le module de cisaillement du fil. Nous avons trouvé : $\alpha = 1,022$.

Une couche de cuivre de 125 μ d'épaisseur a ensuite été déposée électrolytiquement sur chaque face de la lame. Un traitement de recristallisation de 30 mn à 500° C a enfin été effectué.

Les résultats suivants ont été obtenus :

$$c_1 = 0{,}190\ \text{mm}, \quad T_1 = 1{,}829\ \text{s},$$
$$e = 0{,}125\ \text{mm}, \quad T'_2 = 2{,}153\ \text{s},$$
$$E = 0{,}440\ \text{mm}, \quad L = 420{,}5\ \text{mm},$$
$$b = 10{,}35\ \text{mm}, \quad l_2 = 170\ \text{mm},$$
$$l'_3 = 50{,}4\ \text{mm}, \quad d = 1{,}50\ \text{mm};$$

d'où

$$\alpha' = 0{,}541,$$

ce qui fait

$$\boxed{\frac{\alpha'}{\alpha} = 0{,}529.}$$

Or les modules de cisaillement du fer et du cuivre (3) sont respectivement égaux à $0{,}7337.10^6$ kg/cm² et $0{,}3967.10^6$ kg/cm². Le rapport des deux modules est donc égal à $0{,}3967/0{,}7337 = 0{,}540$. La vérification est excellente, ce qui montre bien la validité de la méthode employée malgré quelques hypothèses simplificatrices que nous avons dû faire pour en établir la théorie.

Il faut remarquer que l'éprouvette n'est soumise qu'à des contraintes extrêmement faibles, et que, en conséquence cette méthode est applicable au cas où les lames externes sont constituées par un matériau très fragile : oxyde métallique par exemple.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) G. Collette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.

(2) S. Timoshenko, *Résistance des matériaux*, 2e partie, traduction Ch. Laffitte, Paris, 1949, p. 270-271 ; S. Timoshenko, *Théorie de l'élasticité*, traduction A. de Riva Berni, Paris, 1948, p 268.

(3) Landolt et Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, 1, Berlin 1927, p. 19.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude du radical* Be H *par la méthode du champ auto-cohérent*. Note de MM. **Sergio Aburto**, **Raymond Daudel**, **Rolando Gallardo**, **Roland Lefebvre** et **Reinaldo Muñoz**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode du champ auto-cohérent a été appliquée au radical Be H dans l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (1). La molécule est représentée par une fonction d'onde contenant deux couches complètes et une couche incomplète. Le calcul a été fait à partir de conditions d'auto-cohérence qu'on cherche à satisfaire progressivement en partant d'orbitales moléculaires approchées (2).

Les orbitales atomiques utilisées sont des orbitales de Slater (3) de type 1*s*, 2 *s* et 2 *p* pour le beryllium avec des charges nucléaires effectives égales

à 3, 7 et 2 pour les couches K et L respectivement, et de type 1 s avec une charge nucléaire effective égale à 1 pour l'hydrogène. Une série d'approximations a été faite, qui permet d'éliminer certaines des intégrales atomiques pour lesquelles il n'existe pas de tables de valeurs numériques. Ces approximations sont ([4]) :

1° Deux électrons occupant l'orbitale 1 s de l'atome de beryllium constituent un cœur.

2° Les orbitales moléculaires sont formées à partir d'orbitales atomiques orthogonalisées à celles du cœur.

3° Les intégrales monocentriques sont, comme il est normal, calculées à partir des orbitales orthogonalisées. Par contre, dans les intégrales bicentriques on remplace ces dernières par des orbitales non orthogonalisées. On a, en effet, observé que cette transformation qui simplifie beaucoup le calcul ne modifie que très peu les valeurs des intégrales.

4° Les éléments de l'hamiltonien de cœur intervenant dans les conditions d'auto-cohérence sont calculés exactement s'ils sont monocentriques. Les éléments bicentriques sont calculés en diminuant la charge du noyau de beryllium de deux unités, en même temps qu'on fait disparaître de l'hamiltonien l'effet des électrons de cœur.

La fonction d'onde totale ainsi obtenue contient des orbitales moléculaires qui sont strictement orthogonales, contrairement à ce qui se passe si l'on ne tient compte des électrons de cœur qu'en diminuant de deux unités la charge du noyau de beryllium.

Le calcul a été fait pour quatre distances internucléaires dans le voisinage de la distance d'équilibre expérimental, ce qui a permis de déterminer théoriquement cette distance d'équilibre ainsi que la valeur de l'énergie totale pour cette distance. La distance calculée vaut 1,33 Å [expérimentalement ([5]) 1,34 Å] et l'énergie totale — 412,18 eV [expérimentalement ([5]) —414,74 eV]. L'énergie de dissociation calculée vaut 2,75 eV [expérimentalement ([2]) 2,2 eV]. On doit remarquer ici que, contrairement à ce qui se passe habituellement, la fonction de la méthode des orbitales moléculaires peut tendre adiabatiquement vers une fonction représentant correctement les atomes lorsque la distance internucléaire devient infinie. En effet, les deux systèmes peuvent être représentés par la configuration $(\Phi_1)^2 (\Phi_2)^2 (\Phi_3)$.

([1]) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69.

([2]) R. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 168.

([3]) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.

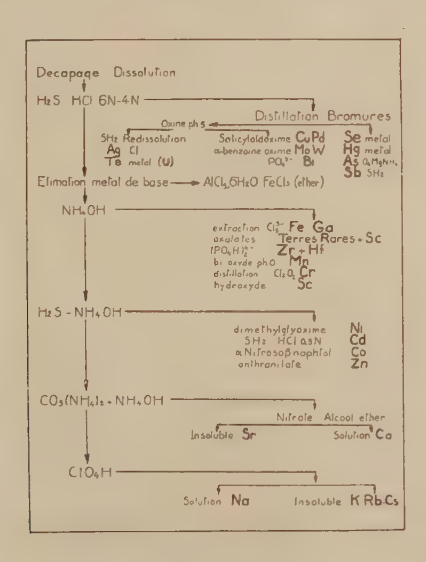
([4]) S. Bratoz et R. Lefebvre, Calculs non publiés.

([5]) D'après G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, I : *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Company, New-York, 1957.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse systématique des impuretés de l'aluminium et du fer de « zone fondue » par irradiation à la pile atomique.* Note (*) de MM. **Jean Gaittet** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

En étudiant la possibilité d'obtenir une séparation très poussée des nombreux radioisotopes produits au cours de l'irradiation par les neutrons sur le fer ou l'aluminium de zone fondue, nous avons mis au point un ensemble de séparations chimiques qui nous permet de doser une trentaine d'éléments avec une sensibilité supérieure ou égale à $0,1.10^{-6}$ sur une prise d'essai de 1 g.

Nous avons déjà signalé la possibilité d'effectuer par irradiation à la pile atomique le dosage d'un certain nombre d'éléments dans le fer et l'aluminium très purs [1], [2], [3]. Après une semaine d'irradiation dans un flux de l'ordre de 10^{12} n/cm²/s (pile El_2 de Saclay), l'échantillon est décapé par une attaque superficielle dans la soude dans le cas de l'aluminium ou dans l'acide nitrique dilué dans le cas du fer.



L'aluminium est dissous dans l'acide chlorhydrique. Pour le fer, la mise en solution est effectuée par l'acide nitrique dont on chasse l'excès par de l'acide formique, le fer est ensuite complexé par de l'acide oxalique avant la précipitation des sulfures par l'hydrogène sulfuré.

Sur la solution d'attaque on effectue, après l'addition d'entraîneurs non radioactifs des éléments recherchés, les séparations chimiques suivant le plan présenté sur la figure 1.

Les teneurs sont données en parties par million (1 p. p. m. = 10^{-6}).

Éléments.	Al 99,996 %.	AlZF (*) alumine.	AlZF (*) graphite.	FeZF sous hydrogène.	Sensibilité (**) (p. p. m.).
Sélénium........	≦0,1	–	<0,03	<0,01	0,004
Mercure............	≤0,01	–	<0,004	<0,25	0,004
Arsenic............	0,15	0,001	0,0015	≦0,001	0,0004
Antimoine..........	1,2	0,002	0,0026	0,1	0,001
Cuivre.............	1,9	0,08	0,02	5	0,002
Palladium..........	≤0,001	–	–	<0,001	0,001
Molybdène..........	≦0,2	–	–	5	0,04
Tungstène..........	≤0,01	–	–	–	0,0004
Bismuth............	≦0,1	–	≦0,03	≦0,03	0,1
Argent.............	≦0,1	–	≦0,03	<0,02	0,1
Tellure............	≤1	–	–	≦0,5	0,5
Uranium (Te fission)..	<0,002	–	–	–	0,01
Gallium............	0,3	0,05	0,02	0,08	0,001
Manganèse..........	0,72	0,15	0,12	≦2	0,01
Fer................	3	≦1	≦1	–	1
Scandium...........	0,9 à 1,5	0,4 à 0,5	0,4 à 0,5	<0,01	0,001
Yttrium (****).......	0,5 à 1	<0,01	<0,01	<0,01	0,003
Holmium (****).......	0,1 à 0,15	<0,001	<0,001	<0,001	0,00006
Samarium (****)......	0,005 à 0,01	<0,001	<0,001	<0,001	0,0001
Praséodyme (****)....	0,2 à 0,3	<0,001	<0,001	<0,001	0,0003
Cérium (****)........	≦0,25 à 0,5	<0,1	<0,1	<0,1	0,01
Zirconium + Hafnium.	<3	<3	<3	–	0,2
Tantale............	≤2	≤2	≤2	–	0,01
Nickel.............	–	≦1	≦0,5	≦0,5	0,5
Zinc...............	20	1	≦0,05	<0,1	0,01
Cadmium............	3,5	0,025–0,07	≦0,002	≦0,01	0,002
Cobalt.............	≦0,01	≦0,01	≦0,01	≦0,01	0,01
Calcium............	≦4 à 5	≦0,5	≦0,5	≤0,5	0,5
Strontium..........	≤1	<0,5	<0,5	≤0,5	0,5
Potassium..........	<0,2	≤0,01	≤0,01	<0,1	0,01
Rubidium...........	≤0,01	≤0,01	≤0,01	<0,1	0,01
Cæsium.............	≤0,01	≤0,01	≤0,01	<0,1	0,01
Sodium.............	2	≦0,2	≦0,2	<0,1	0,2 (***) ou 0,001

(*) Les prélèvements pour analyse ont été effectués à 20 cm de la tête des barreaux.

(**) La sensibilité est calculée pour un échantillon de 1 g irradié 7 jours dans un flux de 2.10^{12} n/cm²/s.

(***) La sensibilité du dosage du sodium dans l'aluminium est limitée par la réaction $^{27}_{13}Al(n, \alpha)^{24}_{11}Na$.

(****) Les terres rares sont identifiées seulement par les périodes de décroissance trouvées dans le groupe des oxalates et l'on a calculé les concentrations des éléments dont la présence est la plus probable.

Ces séparations ne sont possibles que grâce à un emploi judicieux de la technique des entraîneurs. Ainsi, on ajoute du cuivre et de l'arsenic (3 et 6 mg respectivement) avant la précipitation des sulfures acides. Les hydroxydes sont précipités après addition des entraîneurs manganèse, lanthane, zirconium, gallium; les entraîneurs du groupe chimique suivant

(cobalt, zinc, nickel, cadmium) sont ajoutés en même temps afin de réduire au minimum d'adsorption des radioisotopes de ces éléments sur les précipités d'hydroxydes. Les entraîneurs calcium et strontium, par contre, ne sont ajoutés qu'au moment de la précipitation des carbonates en milieu alcalin. Les différents précipités sont purifiés par des techniques adaptées à chaque cas et qui seront décrites dans une autre publication (4).

L'identification de chaque radioisotope est faite après séparation chimique complète, grâce à l'étude de ses propriétés nucléaires : période de décroissance, nature et énergie du rayonnement émis. Dans le cas des radioisotopes de très longue période l'emploi de la spectrométrie du rayonnement γ est particulièrement précieux.

On remarquera que la présence d'uranium peut être décelée par un de ses produits de fission, le tellure 132 de période 77 h. De trop fortes teneurs en cet élément rendraient très imprécise l'analyse des éléments dont certains isotopes sont des produits de fission de l'uranium.

Ce procédé d'analyse systématique a été appliqué aux dosages des impuretés dans l'aluminium et le fer de « zone fondue ». Les résultats des analyses sont groupés dans le tableau.

On confirme pour tous les éléments dosés la très grande pureté de ces métaux de « zone fondue ». On observe dans le cas de l'aluminium une plus grande purification pour le métal traité par zone fondue en nacelle de graphite et sous vide. On remarque aussi la présence dans nos aluminiums d'environ une partie par million de scandium qui s'élimine mal par le traitement de zone fondue tandis que les terres rares présentes en faibles concentrations dans l'aluminium industriel sont bien extraites.

En conclusion, nous décrivons un procédé d'analyse systématique d'environ une trentaine d'éléments avec une sensibilité supérieure ou égale à $0,1.10^{-6}$ sur une prise d'essai de l'ordre du gramme. Cette analyse par irradiation à la pile atomique est particulièrement adaptée au dosage de traces ultimes d'impuretés dans les métaux purifiés par la méthode de la zone fondue, car elle permet d'obtenir à la fois une très grande sensibilité, une spécificité exceptionnelle de chaque dosage. En outre, on ne craint pas les pollutions par les réactifs ou les récipients utilisés en cours d'analyse.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) PH. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1108.

(2) PH. ALBERT, F. MONTARIOL, R. REICH et G. CHAUDRON, *2d Radioisotopes Techniques Conference*, Oxford, 2, 1954.

(3) PH. ALBERT, *Annales de Chimie*, 13e série, 1, 1956, p. 827.

(4) PH. ALBERT et J. GAITTET, *Revue de Métallurgie*, 1959 (sous presse).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les pyrophosphates de calcium.* Note (*) de
M. **André Boullé** et Mlle **Marie-Paule Dubost**, transmise par M. Paul Lebeau.

Préparation et étude d'un nouveau pyrophosphate de calcium (α) de formule $P_2O_7H_{1,26}Ca_{1,37}H_2O$ qu'on suggère de considérer comme un sel double : $2P_2O_7H_2Ca\ P_2O_7Ca_2\ 3H_2O$. Le pyrophosphate α donne par évolution thermique un pyrophosphate β qui est le constituant principal des mélanges résultant de la déshydratation à $t \leq 310°$ de l'orthophosphate monocalcique $(PO_4H_2)_2Ca$.

La présence de pyrophosphate acide $P_2O_7H_2Ca$ a été observée par Hill (1) puis par Thilo (2) dans les produits de déshydratation de l'orthophosphate monocalcique $(PO_4H_2)_2Ca$ en atmosphère humide. Ce dernier auteur a obtenu $P_2O_7H_2Ca$ presque pur en chauffant à 200° un mélange de PO_4H_3 et de CO_3Ca, la quantité d'acide étant égale à quatre fois celle qui correspond au rapport $R = CaO/P_2O_5 = 1$ relatif à $P_2O_7H_2Ca$.

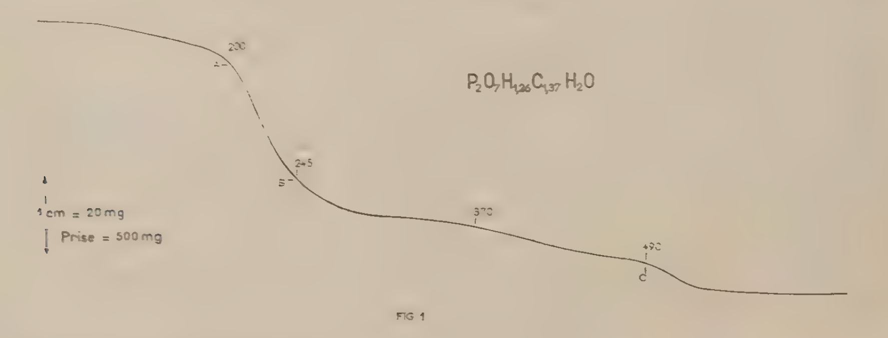


FIG 1

Nous avons utilisé des solutions d'acide $P_2O_7H_4$ provenant de la réaction : $P_2O_7Ag_4 + 4ClH \rightarrow P_2O_7H_4 + 4ClAg$. La liqueur filtrée est neutralisée partiellement soit par CO_3Ca soit par $P_2O_7Ca_2 4H_2O$ (hydrate résultant d'une double décomposition entre $P_2O_7Na_4$ et Cl_2Ca) jusqu'à avoir un dépôt de cristaux qu'on recueille et sèche sous vide. Une variante de cette méthode consiste à attaquer $P_2O_7Ag_4$ par une solution de Cl_2Ca dans ClH de manière à obtenir après filtration de ClAg le rapport $R = CaO/P_2O_5 = 1$ dans la solution.

Les mêmes cristaux se déposent également à partir de solutions préparées soit par mélange de solutions de $P_2O_7H_2Na_2$ et de Cl_2Ca soit par dissolution de $P_2O_7Ca_2 4H_2O$ dans NO_3H dilué.

Toutes les opérations sont effectuées au voisinage de 0°.

Les cristaux de diverses préparations ont d'après l'analyse chimique une composition représentée par la formule $P_2O_7H_{1,26}Ca_{1,37}H_2O$; ils se forment dans des solutions de pH compris entre 1 et 3, et pour lesquelles le rapport R

varie de 0,95 à 1,4 ; cette observation permet d'envisager qu'on est en présence d'un composé défini.

Leur diagramme X de poudres est caractéristique, différent de ceux décrits pour $P_2O_7H_2Ca$ ($R = 1$) et pour $(P_2O_7H)_2Ca_3\,3\,H_2O$ ($R = 1,5$), pyrophosphate obtenu par Thilo ([2]) par action de $P_2O_7H_4$ sur $(ClO_4)_2Ca$.

L'analyse chromatographique permet l'identification de l'anion : Thilo ([2]) conseille, dans le cas des phosphates de calcium solubles, d'éliminer, par précipitation à l'état d'oxalate, les ions calcium qui gênent parfois la migration, et de réaliser les chromatogrammes sur la solution de phosphate de sodium. Nous avons modifié la méthode pour l'appliquer aux phosphates de calcium peu solubles ; ceux-ci sont broyés à 0° en présence d'une solution de $C_2O_4Na_2$. Ce mode opératoire ne modifie pas la nature de l'anion ainsi qu'il résulte d'essais réalisés avec des phosphates connus ; il est applicable lorsque le sel de calcium est facilement attaquable par la solution de $C_2O_4Na_2$; c'est le cas pour le nouveau composé que nous avons préparé et que nous appelons : pyrophosphate α.

L'analyse thermogravimétrique (vitesse de chauffe : 150°/h) réalisée en atmosphère sèche indique entre 200 et 250° une déshydratation rapide ; la perte à 245° est de 6,5 % environ et correspond sensiblement à la molécule d'eau figurant dans la formule. Les produits trempés à $245° \leq t \leq 370°$ ont le même diagramme X : sur leurs chromatogrammes apparaît principalement l'anion pyrophosphorique ; nous désignons par β le pyrophosphate ainsi formé. Au-delà de 370°, il se forme des polyphosphates condensés cependant que se termine le départ d'eau, rapide de 490 à 600°. Le polyphosphate anhydre obtenu à 600° subit une transformation à 800° mise en évidence par les diagrammes X. Le schéma ci-dessous représente l'ensemble de ces observations :

PYROPHOSPHATE α —— $245° < t < 370°$ ——→ PYROPHOSPHATE β —— $370° < t < 490°$ (point C') ——→ POLYPHOSPHATES CONDENSÉS —— 600° ——→ POLYPHOSPHATE I ANHYDRE —— 800° ——→ POLYPHOSPHATE II

Le pyrophosphate α est attaqué par l'eau (lentement à 0°, plus rapidement à 20°) avec formation de $P_2O_7Ca_2\,4H_2O$ insoluble, identifié par son diagramme X et son analyse qui conduit à un rapport légèrement supérieur à 2 (moyenne $R = 2,05$). La mesure du pH de la solution permet de suivre l'avancement de la réaction : celle-ci est terminée lorsque le pH se fixe à la valeur 3,7 : la solution ne contient d'après la chromatographie que l'anion pyrophosphorique et a un rapport $R = CaO/P_2O_5 \neq 1$ ($R = 1$ pour $P_2O_7H_2Ca$). A partir d'un poids connu de pyrophosphate α la répartition de P_2O_5 et de CaO entre le précipité (recueilli et pesé) et la solution (étendue à un volume connu) a été déterminée. Si l'on exprime les résultats des dosages effectués sur la solution en $P_2O_7H_2Ca$, on peut approximativement faire correspondre à deux molécules de $P_2O_7H_2Ca$ dissous, une molécule de $P_2O_7Ca_2\,4H_2O$ insoluble.

L'ensemble de ces résultats suggère de considérer le pyrophosphate α comme un sel double de formule $2P_2O_7H_2Ca,\ P_2O_7Ca_2.\ 3\,H_2O$ ($R = 1,33$).

Rappelons que l'existence de sels doubles tel $2PO_4H_2K, P_2O_7H_2K_2$ a été mise en évidence simultanément par Thilo ([3]) et par l'un de nous ([4]) lors de recherches sur l'évolution thermique de PO_4H_2K. La faible différence entre les valeurs des rapports $R = 1{,}33$ pour le sel double envisagé, $R = 1{,}37$ pour le pyrophosphate α, est peut-être due au fait que les cristaux, dont le dépôt est lent et se prolonge plusieurs jours, subissent une légère altération par action de l'eau avec formation de $P_2O_7Ca_2 4H_2O$. De toutes manières, une étude de la structure pourra seule préciser la vraie nature du pyrophosphate α.

Quant au pyrophosphate β, sa formule ne peut être établie; d'après les chromatogrammes, il contient de faibles quantités d'orthophosphate. Signalons que, d'après une étude en cours, il est le constituant principal du mélange de polyphosphates obtenu entre 295 et 310° par chauffage en atmosphère sèche de l'orthophosphate monocalcique $(PO_4H_2)_2Ca$ (vitesse de chauffe : 150° h). Le détail de ces travaux sera publié dans un autre Recueil; nous donnons dès maintenant les distances réticulaires (en angströms) pour les deux pyrophosphates α et β; les diagrammes de rayons X ont été réalisés au moyen d'une chambre Seeman-Bohling ($d = 60$ mm) avec la radiation monochromatique CuKα :

Pyrophosphate α : 6,79 ff; 6,20 f; 5,50 ff; 4,73 mf; 3,73 ff; 3,63 mF; 3,46 f; 3,42 ff; 3,15 FF; 3,12 f; 3,08 f; 3,00 f; 2,80 mf; 2,75 mf; 2,70 mf; 2,66 mf; 2,47 ff; 2,37 ff; 2,345 ff; 2,04 F; 2,02 ff; 2,01 ff; 1,98 ff; 1,745 m; 1,57 mf; 1,54 ff.

Pyrophosphate β : 5,41 mf; 4,90 mf; 4,46 f; 3,81 F; 3,77 m; 3,70 mf ; 3,41 F; 3,35 m; 3,20 f; 3,14 F; 3,11 mf; 2,94 mf; 2,82 mf; 2,79 m; 2,76 mf; 2,71 mf; 2,58 m; 2,39 m; 2,28 mf; 2,19 m; 2,16 m; 2,12 f; 1,955 f; 1,95 f; 1,83 mf; 1,67 f; 1,575 mf; 1,51 f.

Les intensités sont : ff, très faible; f, faible; mf, moyennement faible; m, moyenne; mF, moyennement forte; F, forte; FF, très forte.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

([1]) W. L. Hill, J. B. Hendricks, E. J. Fox et J. G. Cady, *Ind. Eng. Chem.*, 39, n° 12, 1947, p. 1667-1672.

([2]) E. Thilo et I. Grunze, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 290, n°s 5-6, 1957, p. 224-237.

([3]) E. Thilo et I. Grunze, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 281, n°s 5-6, 1955, p. 262-283.

([4]) A. Boullé, M. Dominé-Bergès et C. Morin, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1772-1775.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des combinaisons des sulfures des terres rares et du sulfure d'aluminium.* Note (*) de M. **Jean Flahaut**, Mme **Madeleine Patrie** et M. **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le sulfure d'aluminium, ainsi que le sulfure de gallium, donnent avec les sulfures des terres rares des combinaisons équimoléculaires bien cristallisées, dont on décrit les propriétés cristallographiques. Dans le seul cas du sulfure de lanthane, l'addition de sulfure d'aluminium dans des proportions $\frac{Al}{Al - La}$ voisines de 0,69, conduit à la formation d'un verre amorphe aux rayons X, et de bas point de fusion.

A la suite des travaux effectués ces dernières années sur le sulfure d'aluminium (1) et les sulfures de terres rares (2), nous avons étudié les systèmes formés par le sulfure d'aluminium avec les sulfures de lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, gadolinium et yttrium.

Les combinaisons entre les oxydes de ces mêmes éléments sont bien connues. Rappelons, par exemple, les travaux de Bertaut et Forrat (3), qui ont montré que les composés $Me\,AlO_3$ appartiennent à la classe des pérovskites déformées.

Aucune étude semblable n'a été effectuée avec les sulfures. Nous les avons obtenus en chauffant vers 1250°, dans un courant d'hydrogène sulfuré, le sulfure S_3Me_2 de la terre rare additionné de la quantité voulue d'aluminium en limaille. Toutes ces préparations ont été réalisées dans des conditions absolument identiques : en particulier, arrêt brusque du chauffage à la fin de chaque opération, le four peu calorifugé, revenant rapidement à la température ordinaire.

Les produits se présentent sous l'aspect de masses fondues, bien cristallisées.

Au voisinage de la composition équimoléculaire (formule $S_3\,Al\,Me$), il existe une phase cristalline distincte, présentant un spectre de rayons X caractéristique, qui est le même pour tous les éléments étudiés. Le diagramme de Laue fait à l'aide d'un cristal unique de S_3AlCe montre la symétrie hexagonale $C\,6/m$. Sur les diagrammes de cristal tournant, les seules réflexions $000l$ visibles correspondent à l'indice l pair. Les groupes de recouvrement possibles sont donc C_6 (6) ou C_{6h} (2). Nous n'avons pu rattacher ces données cristallographiques à aucun type connu pour les compositions X_3AB. Le paramètre a décroît linéairement en fonction des numéros atomiques croissants des lanthanides, en accord avec la contraction lanthanidique. Par contre, le paramètre c est sensiblement constant et égal à 6,07 $\pm$ 0,01 kX. Le dérivé de l'yttrium a une valeur un peu plus élevée : $c = 6{,}10 \pm 0{,}01$ kX.

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.	Y.
Paramètre a (kX)	10,15	10,03	9,95	9,88	9,78	9,67	9,62
» c (kX)	6,07	6,07	6,08	6,07	6,05	6,06	6,10
$\frac{c}{a}$	0,598	0,603	0,611	0,614	0,620	0,627	0,634
Densité d_4^0	3,78	3,89	3,91	4,05	4,25	4,37	–

Nous devons mentionner que le spectre de S_3AlPr peut également s'interpréter dans le système cubique centré, avec $a = 2\,c = 12{,}16$ kX.

En dehors des combinaisons équimoléculaires des deux sulfures, nous avons préparé des mélanges correspondant à des teneurs en aluminium différentes. Dans le cas du lanthane, la zone étudiée allant de S_3La_2 pur,

jusqu'aux produits de rapport Al/(Al + La) = 0,75, ne présente pas aux rayons X d'autres phases que celle du sulfure double décrit ci-dessus. Le domaine d'homogénéité du sulfure double paraît très restreint, car nous n'avons pas décelé de variations des paramètres de part et d'autre de la composition S_3AlMe. Il est cependant probable que la structure des composés S_3AlMe est lacunaire; en effet, il est impossible de faire concorder les densités expérimentales avec celles qui sont calculées à partir des dimensions cristallines, sur la base d'un nombre entier de molécules S_3AlMe par maille, si ce n'est en faisant intervenir celles-ci au nombre de 4,70, moyenne des valeurs obtenues avec les éléments étudiés.

Nous avons effectué des déterminations de point de fusion sur tous les échantillons obtenus avec le lanthane. La courbe de fusion en fonction de la composition ne présente aucune anomalie, mais seulement une pente régulière assez faible, entre les compositions 0,380 (1300° C) et 0,555 (1220° C). Elle ne permet donc pas de déterminer la composition exacte du sulfure double.

Quelques essais ont été réalisés en remplaçant l'aluminium par le gallium ou l'indium, et nous avons obtenu les sulfures doubles avec le lanthane et l'yttrium, seuls éléments étudiés. La méthode de préparation est identique à celle précédemment décrite mais il est nécessaire de chauffer à plus basse température (900° C) afin de limiter la volatilisation des sulfures de gallium ou d'indium. Malgré cela, il n'est pas possible d'isoler de cette façon des produits de composition définie. Cependant les spectres de rayons X des sulfures doubles à base de gallium sont identiques à ceux des sulfures précédents, et permettent de conclure à l'existence de composés de même formule. Les paramètres cristallins possèdent exactement les mêmes valeurs :

	a.	*c*.	$\frac{c}{a}$.
S_3GaLa	10,15 kX	6,07 kX	0,598
S_3GaY	9,62 kX	6,10 kX	0,634

Par contre la structure des sulfures doubles à base d'indium est différente.

Verres de sulfure. — Les mélanges fondus de sulfure d'aluminium et de sulfure de lanthane présentent une structure vitreuse pour les rapports Al/(La + Al) voisins de 0,69.

L'examen microscopique montre, vers la composition 0,60, l'apparition d'inclusions amorphes jaune pâle, dans la masse cristallisée du sulfure double. Pour des teneurs croissantes en aluminium, l'aspect vitreux s'étend progressivement à toute la masse, et celle-ci devient homogène pour les rapports compris entre 0,67 et 0,72 environ. Au-delà, se développent dans le verre de nouvelles inclusions cristallisées grises dont nous n'avons pu définir la nature chimique.

Les diagrammes de rayons X, correspondant aux verres homogènes, ne présentent pas de raies, mais seulement un anneau très flou.

Les déterminations de points de fusion montrent un affaissement brutal de la couche de fusion du système S_3La_2—S_3Al_2, dans la zone des verres. Nos résultats sont les suivants :

Composition $\frac{Al}{Al + La}$......	0,500	0,600	0,637	0,667	0,692	0,714	0,733	1
Point de fusion (°C).......	1260	875	850	845	825	840	860	1145

On note un minimum arrondi pour le rapport Al/Al+La=0,69 environ, qui nous permet de définir la composition correspondant aux meilleures qualités vitreuses, en accord avec l'observation microscopique.

Il ne se forme pas de verre quand on remplace le sulfure de lanthane par le sulfure de néodyme : les diagrammes de rayons X présentent le spectre du sulfure double, et il n'y a pas d'affaissement de la température de fusion; ainsi un produit de composition Al/(Al + Nd) = 0,69 ne fond pas encore à 1100° C. Avec le sulfure de cérium, des zones vitreuses sont visibles, mais elles sont toujours accompagnées d'inclusions cristallisées; les diagrammes de rayons X présentent également le spectre du sulfure double-

Ainsi la réalisation d'un verre n'est possible qu'avec le premier élément de la série des terres rares.

Ce verre s'altère assez rapidement à l'humidité et ne peut être conservé qu'en milieu sec. Nous présenterons prochainement une publication consacrée aux verres de sulfure.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) J. Flahaut, *Ann. Chim.*, (12), 7, 1952, p. 632.

(2) M. Patrie, *Thèse de Doctorat d'Université en Pharmacie*, Paris, 1957.

(3) F. Bertaut et F. Forrat, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1219.

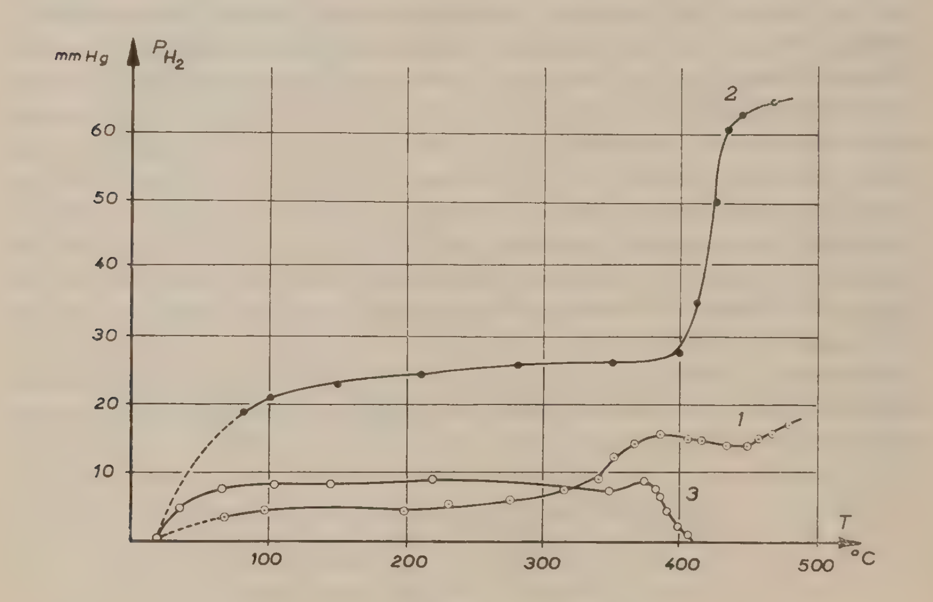
CHIMIE MINÉRALE. — *La réaction de la vapeur d'eau sur le lithium.* Note (*) de MM. **Jean Besson** et **Werner Müller**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le produit primaire de la réaction est l'hydroxyde LiOH, pouvant former secondairement du monohydrate LiOH, H_2O. Mais, dès 200° au moins, donc très en dessous de sa température de dissociation, il réagit sur le lithium en excès en donnant l'oxyde Li_2O, de sorte que ce dernier est pratiquement, vers 450°, le seul produit solide de la réaction. De l'hydrure LiH peut aussi se former en petite quantité vers 400°.

La réaction de la vapeur d'eau à pression partielle constante sur le lithium a été suivie par manométrie, en mesurant la quantité d'hydrogène dégagé, et par étude aux rayons X des produits de la réaction. Le lithium, contenant 1,5 % de sodium et, au plus, 0,1 % d'azote, est

façonné en cylindres dans l'huile de vaseline, lavé à l'éther et introduit sous éther dans l'appareil. L'éther est ensuite éliminé par le vide.

A température ordinaire, sous une pression de vapeur d'eau de 16 mm de mercure, on observe, en quelques secondes, la formation d'une couche noire. Cette couche, déjà observée par Deal et Svec (1), se transforme ensuite en couche blanche, que son spectre X caractérise comme étant l'hydroxyde LiOH. Enfin apparaissent, après un temps variable, les raies du monohydrate LiOH, H_2O, pouvant former des efflorescences aux arêtes de l'échantillon.



La couche primaire noire, trop mince pour être étudiée par la technique Debye-Scherrer normale, est aussi formée d'hydroxyde, mais subissant des tensions internes considérables susceptibles de modifier ses propriétés optiques. Ces tensions sont mises en évidence par la méthode de Dankow et Tschurajew (2) : en déposant par évaporation un film de lithium sur une plaque mince de mica et en soumettant l'ensemble à l'action de la vapeur d'eau, on observe, en même temps que l'apparition de la couche noire, une forte courbure convexe de la lame de mica, qui prouve l'existence d'une compression interne dans cette couche. Cette compression provient du fait que le rapport des volumes équivalents de l'hydroxyde et du métal (1,26) est plus grand que 1. Pour le seul autre produit qui pourrait, à la rigueur se former, l'oxyde Li_2O, ce rapport vaut 0,58 et conduirait à une courbure concave.

A température linéairement croissante, on obtient des courbes manométriques de trois types différents (*fig.*).

Le type 1, obtenu normalement sous pression moyenne de vapeur d'eau (ici 16 mm), montre un premier dégagement d'hydrogène rapide dès la température ordinaire puis fortement ralenti, suivi, vers 350-400°, d'un nouveau dégagement lui-même interrompu par une absorption notable vers 400°, le dégagement gazeux reprenant au-delà. La ou les réactions dégageant de l'hydrogène sont donc compensées vers 400° par une réaction qui en absorbe.

En augmentant la pression de vapeur d'eau jusqu'à 20 mm, on supprime ou diminue l'importance de la réaction d'absorption et l'on n'observe que la succession de deux dégagements d'hydrogène (type 2).

Au contraire, en diminuant la pression de vapeur d'eau (12 mm), on peut, assez exceptionnellement d'ailleurs, obtenir le type 3 où le deuxième dégagement d'hydrogène est presque entièrement masqué par l'absorption de ce gaz qui se poursuit jusqu'à une pression nulle.

L'étude des spectres X des produits de réaction permet une interprétation simple de ces courbes.

Le produit primaire est l'hydroxyde LiOH, formant à la surface du métal une couche noire, puis blanche, qui ralentit le dégagement d'hydrogène. Il peut former secondairement le monohydrate LiOH, H_2O, dont les raies sont encore visibles à 200°.

Les raies de l'oxyde Li_2O apparaissent au-dessus et subsistent seules à 450°. Mais cet oxyde ne peut provenir de la dissociation de l'hydroxyde, certainement stable à 450° sous la pression utilisée. La seule autre réaction pouvant le donner est celle signalée par Neumann [3] entre le métal lui-même et l'hydroxyde formé d'abord :

$$Li + LiOH \rightarrow Li_2O + \frac{1}{2}H_2.$$

Cette réaction n'est observable qu'au-dessus de la température de fusion du lithium (180°) et sa vitesse devient notable vers 350°. Elle fournit alors une quantité d'hydrogène égale à celle obtenue dans le premier stade de la réaction.

Enfin si les conditions expérimentales sont favorables (absence d'agitation de l'atmosphère, pression de vapeur d'eau assez faible, vitesse de chauffe suffisante), on aperçoit dans le spectre du produit de réaction vers 450° la raie 200 de l'hydrure LiH. L'atmosphère au voisinage de l'échantillon s'est suffisamment appauvri en vapeur d'eau pour permettre l'absorption plus ou moins complète par le lithium de l'hydrogène dégagé par les deux premières réactions. Bien entendu, si l'on poursuit l'expérience,

la vapeur d'eau finit par diffuser et détruit l'hydrure en donnant l'hydroxyde puis l'oxyde si le métal est en excès.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

([1]) B. E. Deal et H. J. Svec, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6173.

([2]) P. D. Dankow et P. V. Tschurajew, *Doklad. Akad. Nauk.*, 73, 1950, p. 1221.

([3]) B. Neumann, *Z. Elektrochem.*, 21, 1915, p. 150.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mode d'obtention des esters de divers acides α.α'-dihydroxypiméliques.* Note de M. **Henry Gault** et Mlle **Régine Onno**, présentée par M. Marcel Délépine.

L'objet de cette première communication est de décrire la préparation du diester de l'acide α.α'-dihydroxypimélique par hydrogénation catalytique du diester de l'acide α.α'-dicétopimélique.

$$C_2H_5OCO-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-COOC_2H_5$$

$$\xrightarrow{H_2} C_2H_5OCO-\underset{\displaystyle OH}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{CH}-COOC_2H_5$$

I. Diester α.α'-dicétopimélique. — Cet ester préparé antérieurement ([1]) soit à partir de l'acide correspondant, soit à partir du dianhydride-méthylène-*bis*-oxalacétique avait été décrit comme indistillable sans décomposition et n'avait pu être isolé à l'état pur.

L'estérification directe de l'acide α.α'-dicétopimélique par la méthode azéotropique (mélange estérifiant-alcool-benzène), nous a permis, au contraire, de l'obtenir à l'état de grande pureté avec un rendement de transformation de 62 %. Nous donnons ci-après quelques indications relatives à ses propriétés physiques et à son comportement chimique.

1° *Caractéristiques physiques* : $É_{13}$ 172-174°; $É_{0,4}$ 140-142°; $É_{0,05}$ 125-127°; n_D^{25} 1,4611.

2° *Déterminations analytiques* (dosage de carbone et d'hydrogène) : $C_{11}H_{16}O_6$, calculé %, C 54,14; H 6,61; trouvé %, C 54,18; H 6,37.

3° *Réaction colorée avec le chlorure ferrique.* — En solution alcoolique : coloration brun noir.

4° *Dérivés dihydraziniques :*

Diphénylhydrazone (F 148°) : $C_{23}H_{28}O_4N_4$, calculé %, 65,15; H 6,60; N 13,22; trouvé %, C 64,81; H 6,72; N 13,40.

Di-2.4-dinitrophénylhydrazone (F 155°) : $C_{23}H_{24}O_{12}N_8$, calculé %, 45,73; H 4,01; N 18,52; trouvé %, C 46,10; H 4,78; N 18,57 et 18,59.

2. Hydrogénation catalytique. Diester α.α′-dihydroxypimélique. — Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés :

On introduit dans un autoclave à agitation mécanique 5 g de nickel Raney, en suspension dans 150 ml d'alcool absolu, et une solution dans 250 ml d'alcool absolu, de 115 g (0,47 mol) d'ester α-α′-dicétopimélique. On porte progressivement la température à 100°. La pression initiale étant de 100 kg, on observe, dès 80°, une absorption d'hydrogène qui se ralentit progressivement pour cesser au bout de 4 h. Après essorage du nickel et évaporation de l'alcool, on recueille un liquide huileux (110 g) dont la solution alcoolique n'est pas colorée par le chlorure ferrique et qu'on distille sous 0,1 mm de mercure. On recueille deux fractions :

a. $É_{0,1}$ 120-124°, 8 g;

b. $É_{0,1}$ 150-155°, 95 g.

La fraction (*a*) est un liquide mobile qui décolore instantanément l'eau de brome et peut être considérée, de ce fait, comme dérivant de l'ester α.α′-dihydroxypimélique par perte d'une molécule d'eau, mais nous ne sommes pas encore en état de préciser sa structure réelle.

La fraction (*b*) est constituée par l'ester α.α′-dihydroxypimélique (Rdt 80 %).

1° *Caractéristiques physiques* : $É_{13}$ 184-186°; $É_{0,07}$ 149-150°; n_D^{19} 1,4555.

2° *Déterminations analytiques* (dosage de carbone et d'hydrogène) : $C_{11}H_{20}O_6$, calculé % ; C 53,27; H 8,13; trouvé %, C 53,03; H 8,03.

Étude du comportement chimique :

Dérivé diacétylé. — Ce dérivé se forme par acétylation pyridinique de l'ester. C'est un liquide huileux incolore. $É_{0,1}$ 158-160° $C_{15}H_{24}O_8$, calculé %, C 54,26; H 7,29; trouvé %, C 53,97; H 7,42; M calculé 332; trouvé par indice de saponification 332,5, 334).

Diamide. — On le prépare en faisant passer un courant d'ammoniac dans une solution alcoolique de l'ester; il précipite sous forme d'un solide blanc qui, recristallisé dans l'eau ou l'alcool dilué, fond à 257° ($C_7H_{14}O_4N_2$, calculé %, C 44,25; H 7,43; N 14,74; trouvé %, C 44,42; H 7,51; N 14,49).

Diacide. — Par saponification de l'ester α.α′-dihydroxypimélique à l'aide de soude alcoolique ou aqueuse à température ordinaire, et traitement consécutif habituel, on recueille finalement, par évaporation du solvant, un sirop incolore, indistillable et jusqu'à présent incristallisable, qui est vraisemblablement constitué par un mélange des stéréoisomères de l'acide α.α′-dihydroxypimélique.

Dans une publication ultérieure, nous exposerons les résultats de l'étude chimique à laquelle nous soumettons l'acide α.α′-dihydroxypimélique ainsi que nos recherches relatives, d'une part à l'obtention directe de cet acide par hydrogénation de *l'acide* dicétopimélique à l'état libre ou sous forme de sel de

sodium, d'autre part à l'extension de notre étude à quelques diacides γ-alcoyldicéto et dihydroxypiméliques.

(1) E. Blaise et H. Gault, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1907, p. 79-81.

(Laboratoire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation du dérivé organomagnésien du parabromovinylbenzène. Application à la préparation de l'acide paravinylbenzoïque.* Note (*) de M. **Joë Cazes**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le dérivé organomagnésien du parabromostyrène se forme bien en utilisant le tétrahydrofuranne comme solvant; l'action de l'anhydride carbonique sur ce composé fournit l'acide paravinylbenzoïque avec un bon rendement.

Quelet [1] a étudié la réactivité des dérivés éthyléniques parabromés du benzène, en solution dans l'éther, en présence de magnésium. Cette réactivité est variable suivant le radical insaturé substituant : en particulier, le dérivé organomagnésien du parabromostyrène n'a pu être obtenu.

Bryant, Bachman et coll. [2] plus récemment, en faisant réagir des quantités équimoléculaires de bromure d'éthyle et de parabromostyrène sur du magnésium, obtiennent l'acide paravinylbenzoïque avec un rendement de 15 %.

Nous avons tenté d'obtenir ce composé organomagnésien en opérant dans le tétrahydrofuranne; Normant et ses collaborateurs [3] préparent dans ce solvant les composés organomagnésiens des halogénures de vinyle et du chlorobenzène, corps qui possèdent pourtant un halogène peu réactif. Nous avons pu constater que le composé organomagnésien du parabromostyrène se forme sans difficulté dans les conditions usuelles. La décomposition du réactif de Grignard, ainsi formé, par l'anhydride carbonique, donne l'acide paravinylbenzoïque avec un rendement de 80 %.

Partie expérimentale. — Le parabromostyrène a été préparé à partir de la parabromoacétophénone par réduction à l'aide d'isopropylate d'aluminium et déshydratation du parabromophénylméthyl carbinol obtenu (ébullition de la solution benzénique sur anhydride phosphorique). Le magnésien du parabromostyrène se forme dans des conditions analogues à celles décrites par Normant pour le chlorobenzène. Dans un ballon tricol 3 g de magnésium en copeaux sont recouverts de quelques millilitres de tétrahydrofuranne, puis de quelques gouttes d'une solution de 20 g de parabromostyrène dans 150 ml de ce solvant. L'ensemble est amené à l'ébullition, la réaction démarre alors facilement, le reste de la solution du dérivé halogéné est additionné lentement pour conserver la température

voisine du point d'ébullition. Un léger reflux est ensuite maintenu pendant 1 h jusqu'à disparition quasi totale du magnésium. Après refroidissement, le réactif de Grignard est décomposé par addition d'anhydride carbonique solide ou gazeux; le produit de la réaction, formant une masse solide blanche, est dispersé dans 200 ml d'éther éthylique, puis hydrolysé par une solution d'acide chlorhydrique. La phase éthérée, lavée jusqu'à neutralité, séchée, est distillée au bain-marie. Nous avons ainsi obtenu 13 g d'acide paravinylbenzoïque. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange eau 80 %-alcool éthylique 20 %, afin d'éliminer la partie polymérisée. Après une série de cinq recristallisations successives, le point de fusion reste fixé à 136° C (bloc Kofler et bloc Maquenne). La littérature donne pour cet acide 140° C ([4]).

Analyse :

	Th.	Trouvé.	
Indice d'acide	378	377	–
Indice d'iode	172	160 ([6])	–
C %	72,97	72,79	72,71
H %	5,40	5,55	5,49

L'acide paravinylbenzoïque se présente sous forme de fins cristaux blancs qui fondent sans décomposition ni polymérisation notable. Ces cristaux sont solubles dans l'eau à l'ébullition mais peu solubles à froid; ils sont solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène.

L'étude des spectres infrarouges montre la présence de bandes caractéristiques :

de la double liaison vinylique : $-C=C-$, 6,15 μ; $-CH=CH_2$, 10,12-10,96 μ;

de l'acide carboxylique : $-C=O$, 5,92 μ; $-OH$, 3,78-3,96 μ;

des dérivés disubstitués en para : 5,30-5,65 μ.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, p. 86 et 255.

(2) BRYANT, BACHMAN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1951, p. 1964.

(3) NORMANT, *Bull. Soc. chim.*, 1957, p. 728.

(4) MARVEL et OVERBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2250.

(5) PETIT et LUMBROSO, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 967.

(6) D'autres auteurs ont déjà observé que l'indice d'iode des dérivés du styrène, déterminé selon la méthode de Wijs, a souvent une valeur inférieure à la valeur théorique ([5]).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de la pyrolyse de la cellulose.*
Note de M. **Charles Legrand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le comportement des celluloses native et mercerisée a été étudié depuis la température ambiante jusqu'à 280° C. Le diagramme de rayons X montre des changements qui, selon le type du réseau, affectent préférentiellement les plans réticulaires (101) ou (002).

Nous nous sommes proposé d'étudier l'évolution du diagramme de diffraction de rayons X fourni par les celluloses native et mercerisée soumises à des élévations de température croissantes jusqu'à la destruction complète des échantillons qui a lieu vers 280° C.

Nous avons eu recours aux deux techniques suivantes :

a. La technique photographique comportant l'emploi d'une chambre à vide [1] où l'échantillon peut être chauffé pendant que le diagramme était effectué avec un rayonnement X strictement monochromatique et focalisé; dans le cas des fibres, les diagrammes permettent d'étudier séparément l'influence du traitement thermique sur les interférences équatoriales et méridiennes.

b. La technique d'enregistrement au goniomètre; un montage approprié permettait de chauffer l'échantillon dans une cupule d'aluminium et d'enregistrer le diagramme correspondant à une température donnée. On pouvait aussi s'adresser à des échantillons chauffés au préalable dans des conditions définies de durée et de température, soit dans l'air, soit dans le vide. Les échantillons étaient rendus isotropes par le découpage des fibres au microtome à main et sans enrobage en éléments de longueurs comprises entre 0,1 et 0,2 mm; la proportion des régions perturbées par la coupe était ainsi négligeable et les orientations préférentielles étaient évitées.

L'inconvénient de la superposition des interférences équatoriales et méridiennes est faible, car ces dernières sont peu intenses; en fait, les enregistrements sont représentatifs des interférences équatoriales.

La technique actuelle permet des conditions d'irradiation des échantillons et de réception du rayonnement diffracté parfaitement fidèles d'une expérience à l'autre. La quantité de matière qui contribue à la diffraction peut être gardée constante : on emploie des cupules d'aluminium de profondeur 2 mm où une masse donnée de substance présente toujours le même volume apparent; on peut donc, dans des conditions expérimentales définies, rapporter une intensité diffractée à une certaine masse d'échantillon et comparer ces intensités pour différents échantillons, ce que la technique photographique ne permet pas. L'intensité diffusée, dans les mêmes conditions, par la seule cupule d'aluminium fournit une

origine au-dessus de laquelle sont mesurées les aires correspondant à diverses fractions du diagramme.

L'estimation d'un rapport entre les zones dites « amorphes » ou « cristallines » de l'échantillon présente dans le cas de la cellulose un caractère très arbitraire, mais il est possible d'apprécier les variations relatives des aires caractéristiques des régions les mieux ou les plus mal organisées.

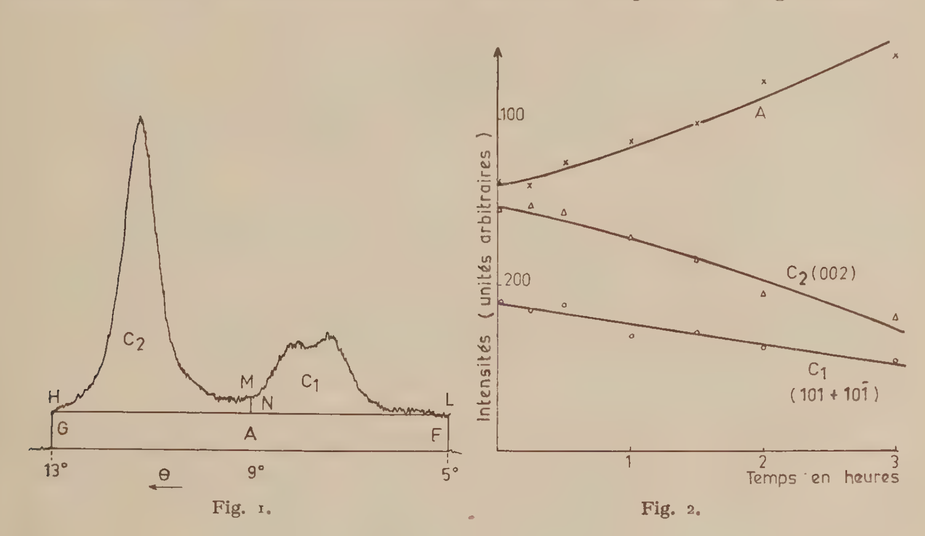


Fig. 1. Fig. 2.

Comportement de la cellulose native. — Les diagrammes fournis par la ramie native portée à des températures croissantes depuis l'ambiante jusqu'à 300° C montrent :

1° Une nette variation de la position de l'interférence équatoriale (002); la distance réticulaire correspondante croît de 3,95 Å pour la température ordinaire à 4,09 Å pour 280° soit de 3,5 %; la largeur de cette raie n'est pas affectée par l'élévation de température; cette dilatation est presque totalement réversible lorsque l'échantillon revient à la température ordinaire : pour les plus hautes températures on constate une dilatation rémanente de 0,02 à 0,03 Å;

2° Les interférences (101) et (10$\bar{1}$) ne montrent aucune variation nette pour la position de leurs maxima; ces raies s'élargissent et après 200° les deux maxima sont difficilement discernables; cette modification est irréversible.

La durée du chauffage (dans une limite de 5 à 6 h) ne modifie pas ces phénomènes.

3° L'interférence méridienne (020) n'est pas modifiée par le chauffage; il faut atteindre la destruction de l'échantillon pour la voir disparaître rapidement;

4° Les enregistrements obtenus avec la ramie pulvérulente chauffée au four Chevenard, dans le vide à 250° C pendant des durées croissantes permettent d'étudier quantitativement les variations d'intensité.

La figure 1 montre le partage arbitraire du diagramme en trois zones. Leur somme est limitée par la base FG correspondant à la diffusion de l'aluminium par les droites verticales GH et FL d'abcisses $\theta = 5°$ et $13°$ et le profil des taches; la surface A à peu près rectangulaire est relative aux zones les plus désorganisées, l'aire C_1 correspond aux interférences (101) et (10$\bar{1}$) et l'aire C_2 à l'interférence (002); le segment vertical MN d'abscisse 9° sépare C_1 et C_2. La figure 2 résume les résultats des mesures : on constate la décroissance des zones « cristallines » et l'augmentation des régions « amorphes »; il est remarquable que la somme des aires $(C_1 + C_2 + A)$ reste constante, dans la limite des erreurs expérimentales, pendant toute la durée de chauffe. Le rapport C_2/C_1 diminue d'environ 15 % lorsque la durée de chauffe augmente. Dans le cas où les enregistrements sont effectués sur la cellulose en cours de chauffage, on trouve pour C_2/C_1, une fois les corrections de température opérées, une décroissance de l'ordre de 30 % lorsqu'on atteint 280° C.

Comportement de la cellulose mercerisée. — Dans le cas du réseau II, l'action thermique n'entraîne aucune variation de paramètre appréciable pour les interférences équatoriales; l'étude des interférences méridiennes montre une bonne résistance des enchaînements covalents comme dans le cas de la cellulose native. On constate aussi une diminution de l'intensité diffractée depuis les zones « cristallines » et une augmentation de celle qui provient des zones « amorphes ». La différence de comportement avec le réseau I, réside dans l'extinction rapide de l'interférence (101) avec l'élévation de température; l'étude du rapport C_2/C_1 où C_1 correspond à l'aire de la tache (101) et C_2 à l'aire des taches (10$\bar{1}$) — (002) montre une diminution considérable de ce rapport qui passe de 5 environ à des valeurs inférieures à 2 lorsque la température atteint 250° C. Les interférences (10$\bar{1}$) et (002) demeurent assez nettes et bien séparées.

Conclusion. — Cet effondrement de l'interférence (101), relative au réseau II, obtenu par l'action thermique est en bon accord avec ce que nous savons de la sensibilité de cette réflexion à diverses actions physico-chimiques. Ainsi, pour l'action de l'eau ([2]) dans le cas du réseau I, l'interférence (002) manifeste une variation d'intensité et par action thermique, une variation de position.

Dans le cas du réseau II, la distance réticulaire (101) varie par l'effet de l'introduction de l'eau entre les chaînes, et d'autre part, son intensité diminue rapidement avec l'élévation de température.

Les modifications de structures obtenues par ces divers moyens montrent

une certaine ressemblance qui est en relation avec l'aptitude des liaisons à évoluer; leur connaissance peut aider à la compréhension de la structure de ces formes polymorphes de la cellulose.

(1) C. Legrand, *Koll. Z.*, **140**, 1955, p. 112-120.

(2) C. Legrand, *Thèse*, Paris, 1952; G. Champetier et C. Legrand, *J. Polym. Sc.*, **10**, 1953, p. 223.

GÉOLOGIE. — *Découverte d'un gisement d'œufs de Dinosauriens dans le Crétacé supérieur du bassin de Tremp* (*Province de Lérida, Espagne*). Note de (*) M. **Albert F. de Lapparent**, présentée par M. Charles Jacob.

Le bassin de Tremp (Lérida), déjà célèbre par des découvertes paléontologiques variées, vient de livrer ces objets rares que sont des œufs de Dinosauriens.

Ce vaste bassin synclinal, situé au versant sud des Pyrénées catalanes, présente un large développement d'une série continentale rapportée au « Garumnien », reposant sur un ensemble marin d'âge Crétacé supérieur (1). Sur la bordure nord, on a signalé antérieurement (2) la présence d'ossements de Dinosauriens dans les premières couches continentales, en une douzaine de points. Or c'est dans ces mêmes couches que nous avons découvert en septembre 1958, en compagnie de C. Bézier et N. Glachant qui lèvent une carte détaillée de ce secteur, un assez riche gisement d'œufs de Dinosauriens. Il se trouve dans une roche rouge, calcaire gréseux ou grès à ciment calcaire suivant les points, située à 1 500 m, au Nord du village de Bastus, commune d'Orcau.

Notre attention fut d'abord attirée, dans le Barranco de Bastus, par une multitude de petits fragments de calcite de 5 à 10 mm, dispersés dans la roche rouge. Des recherches attentives nous ont bientôt montré de plus gros fragments avec la courbure de la coquille; à la loupe, on voit parfaitement les prismes de calcite et les papilles de la face externe. Au microscope, on observe la structure des prismes et les canaux aérifères.

Un peu plus loin, sur la rive gauche du Barranco de la Costa grande, où le grès rouge forme une grande dalle à pendage sud de 45°, nous découvrions des œufs entiers, souvent groupés par quatre ou cinq. Leur taille va de 15 à 20 cm de diamètre. Ils sont de forme arrondie, légèrement ovale, et rappellent beaucoup les œufs de Dinosauriens du bassin d'Aix-en-Provence attribués à des Sauropodes (3). A Bastus, la coquille est fine, épaisse seulement de 1 mm, rarement un peu plus. Les débris de coquilles sont là par milliers; les œufs entiers, plusieurs dizaines. La gangue est très dure et les œufs ne peuvent pas en être isolés facilement; ils se présentent dans la roche en section ou en relief.

Le grès rouge a livré au même endroit d'autres fossiles intéressants. D'une part, des morceaux d'os de Dinosauriens, que W. Kühne avait déjà reconnus à cette place en 1955 ([4]); ils se présentent de façon très fragmentaire et nous n'avons pu extraire qu'un arc neural de vertèbre, long de 14 cm. D'autre part, des Mollusques du Rognacien, en particulier une vingtaine d'exemplaires de *Lychnus repelini* Vidal, grosse coquille de 6,5 à 8,5 cm de diamètre, caractérisée « par sa base presque plate et une suture qui descend, du sommet de la coquille à la base, en ligne presque droite »; puis *Cyclophorus heliciformis* Math., *Bauxia bulimoides* Math., *Bauxia disjuncta* Math., *Paludina dieulafaiti* Roule; enfin de nombreux boudins de grès rouge, d'un diamètre de 2 cm, rappelant beaucoup ceux qui abondent dans les grès rouges rognaciens du bassin d'Aix-en-Provence (genre *Ophiomorpha*) et qu'on interprète comme des remplissages de terriers de Crustacés (détermination J. Lessertisseur).

D'après la faune de Mollusques qui les accompagne, les œufs de Dinosauriens de Bastus doivent donc être d'âge danien et se situent à la base de cet étage. Le grès rouge qui les contient est d'ailleurs lenticulaire; à l'Est comme à l'Ouest, il passe latéralement à d'autres faciès : marnes bariolées, calcaires à pisolites, couches ligniteuses, grès variés.

Conclusion. — Les gisements d'œufs de Dinosauriens sont rares dans le monde. Sur neuf localités connues jusqu'ici, on n'en peut citer que deux ou trois qui soient vraiment riches : le bassin d'Aix-en-Provence, la Mongolie et peut-être le Shantung en Chine. Le gisement de Bastus, dans le bassin de Tremp en Espagne, est le dixième par ordre de découverte, mais il se place sans doute au troisième rang par son abondance.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

([1]) *Carte géologique d'Espagne au* 1/50 000e, feuille n° 290, Isona, 1953.

([2]) A. F. de Lapparent et E. Aguirre, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 14, 1956, p. 261.

([3]) A. F. de Lapparent, *Mém. Soc. géol. Fr.*, n° 56, 1947, p. 25; A. F. de Lapparent, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 546; R. Dughi et F. Sirugue, *ibid.*, p. 707 et 907.

([4]) A. F. de Lapparent et E. Aguirre, *Estudios geologicos*, nos 31-32, Madrid, 1956, p. 382.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Conglomérats à galets cannelés et striés par impression au cours d'une déformation intime de la roche.* Note de M. **Charles Gottis**, présentée par M. Paul Fallot.

Deux formations conglomératiques plissées du Haut-Rhin, l'une éocène, l'autre stampienne, ont des galets striés ou cannelés. Le substratum calcaire de l'une d'elles porte des traces identiques. Dans les deux cas, stries et cannelures sont le résultat de la combinaison du phénomène de l'impression et du déplacement des éléments du conglomérat.

Le conglomérat éocène de l'ancienne mine de fer de Roppe (près de Belfort) est constitué de galets calcaires noyés dans une pâte argileuse très riche en pisolithes ferrugineuses (Bohnerz). Il repose sur des calcaires jurassiques. L'ensemble, fortement plissé, est légèrement déversé. Les pisolithes sont fréquemment enfoncées dans les galets. Daubrée a cité ces incrustations [1] et Kœchlin Schlumberger en a donné la description suivante [2] : « Des grains de minerai se trouvent incrustés, à moitié à peu près de leur diamètre, à la surface des galets calcaires. La surface de nombreux galets est criblée de nombreux petits creux hémisphériques ayant renfermé ou renfermant encore des grains de minerai. Souvent, ces creux sont allongés et représentent alors des cannelures qui, sur une certaine étendue de la surface des galets, sont parallèles. Ces grains incrustés, les creux et les cannelures qu'ils ont occasionnés, existent indifféremment sur les plus grandes surfaces des galets et sur les parties arrondies de leurs angles ». En fait, cette dernière observation est inexacte car les creux ou simples impressions sont localisés sur deux faces ou extrémités opposées des blocs. Une de ces extrémités montre des creux très profonds où les « Bohnerz » sont enfoncés souvent presque complètement. L'autre ne montre généralement que des traces assez faibles. A ces extrémités, les creux existent seuls. Sur toutes les autres faces, ils sont rares ou inexistants et sont remplacés par des cannelures. Les « Bohnerz » conservés sur ces autres faces se présentent à l'extrémité des cannelures la plus profonde et la plus éloignée de la région où les simples impressions sont les plus marquées. Ceci peut s'interpréter de la manière suivante :

Au cours des déformations qui ont affecté le conglomérat, des conditions favorables à l'impression des galets calcaires par les pisolithes ferrugineuses se sont produites. Au même moment, les galets ont bougé par rapport à leur gangue (ou leur gangue par rapport à eux). Pendant ce déplacement, les « Bohnerz » ont pénétré par impression dans la face avant du galet. A l'arrière, les pressions devaient être moins fortes et les creux sont moins profonds. Sur les autres côtés, les pisolithes ont été sollicitées tangentiellement vers l'arrière et les impressions se sont transformées en cannelures. La longueur des cannelures dépend, soit de l'ampleur du déplacement, soit de la profondeur de l'impression, un moment arrivant où la pisolithe, très enfoncée, échappait à l'influence de la gangue. Les cannelures d'une face sont en général parallèles, mais on a observé des cas où elles dévient et se croisent, le galet ayant dû tourner sur lui-même.

A côté des cannelures provoquées par l'impression et le déplacement des « Bohnerz », existent des stries dues aux autres corps contenus dans la gangue : débris calcaires, grains de sable, autres galets recouverts ou non de « Bohnerz » et de grains de sable.

Le mur jurassique du conglomérat présente des traces semblables,

la base de la série détritique ayant dû bouger par rapport à son substratum. Kœchlin Schlumberger a pu observer le contact, chose impossible aujourd'hui. Voici ce qu'il en dit (²) : « On y voit incrustés des grains de minerai souvent de l'épaisseur de leur diamètre qui va jusqu'à 10 mm et plus. A la suite de ces grains incrustés on remarque également des sulcatures parallèles comme sur les galets. Chaque sulcature semble correspondre par sa largeur et par sa profondeur à un de ces grains ».

Les conclusions que permet l'observation d'un matériel aussi remarquable que celui de Roppe, à savoir que des stries et des cannelures peuvent se produire lorsqu'un phénomène d'impression se réalise dans un milieu dont les éléments sont mobiles, m'ont incité à examiner d'autres conglomérats tectonisés. A Oltingue j'ai pu effectuer des observations identiques sur le conglomérat plissé d'âge stampien qui recouvre l'extrémité Est du « Hinter dem Berge » (Est de Ferrette). Là, le conglomérat est constitué de galets calcaires dans une gangue argilo-sableuse. Le phénomène est moins spectaculaire, les grains de sable étant considérablement moins volumineux et surtout moins réguliers que les « Bohnerz ». Le mécanisme est le même et les grains de sable qui ont pénétré dans les galets par impression, les ont également rayés. Comme à Roppe, les galets voisins ont participé à la création de cannelures assez importantes.

Il est probable qu'il ne s'agit pas là de cas exceptionnels et qu'il doit exister de nombreuses formations dont les éléments striés, rayés ou cannelés n'ont pas d'autre origine; cela quelle que soit la cause du mouvement contemporain de l'impression.

(¹) M. Daubrée, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2ᵉ série, 5, 1848, p. 171.
(²) Koechlin Schlumberger, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2ᵉ série, 13, 1856, p. 729.

GÉOLOGIE. — *Répartition et origine des sulfates du Trias rencontré par les sondages profonds du bassin de Paris.* Note de MM. **Jean Ricour, Jacques Bourcart** et **Paul Lévêque**, présentée par M. Pierre Pruvost.

De l'étude du Trias rencontré par les forages profonds du bassin de Paris, les auteurs tirent de nouveaux arguments en faveur de l'hypothèse selon laquelle les niveaux salifères du Trias ne représenteraient pas des produits d'évaporation en climat désertique, mais proviendraient de la concentration de l'eau de mer incluse à l'origine dans des vases.

En 1952, lors du Congrès d'Alger (¹), nous avons émis l'hypothèse que les niveaux salifères du Trias ne représentaient pas des produits d'évaporation dans d'immenses cuvettes désertiques. Chlorures et sulfates proviendraient de l'eau de mer incluse à l'origine dans les mailles polyédriques

des vases. Cette hypothèse se fondait sur des explorations par réflexion d'explosions, faites par Weibull ([2]) dans le centre de la mer Tyrrhénienne, où 2 000 m de vases, avec toute leur eau, se sont accumulés. Les mesures plus récentes effectuées par Maurice Ewing ([3]) et ses collaborateurs ont confirmé ces valeurs.

Les sels que contient cette vase peuvent migrer à l'intérieur du sédiment par « consolidation » des matériaux, c'est-à-dire par expulsion d'eau sous le poids des sédiments accumulés qui provoquent des gradients de charge répartis sur toute l'épaisseur de la vase. La perméabilité différentielle des sédiments provoque des anomalies dans la vitesse de consolidation, donc dans la répartition des pressions à l'intérieur de la masse de sédiments. Par ailleurs, l'influence du flux de chaleur dans les couches inférieures crée des conditions spéciales à la mise en solution et à la cristallisation du gypse et de l'anhydrite. Ces deux gradients de pression et de température placent le milieu dans les conditions d'application des études de Van T'Hoff, reprises par Toriumi et Hara, dans le cas des eaux de mer plus ou moins concentrées.

Par la suite, lors de l'émersion des sédiments, l'expulsion d'eau s'effectue dans de meilleures conditions de drainage et les matériaux qui en résultent sont alors soumis à l'influence des eaux d'infiltration.

Si l'on ajoute l'influence certaine des différents ions en solution dans l'eau de mer, on voit que l'hypothèse émise en 1952 repose sur des bases plausibles.

Ainsi pourraient s'expliquer les nappes très salées sous les vases de la Grande Brière, du Rharb marocain, des Flandres et des Pays-Bas.

Dans le cas du Bassin de Paris, l'étude des forages profonds, échelonnés entre la Lorraine et le centre du Bassin, a permis de faire des observations qui confirment et complètent cette hypothèse.

Les sulfates *ne sont pas concentrés sur le pourtour* du domaine marin, comme ce serait le cas s'il s'agissait d'évaporites, mais accompagnent le plus souvent des dolomies fines (anciens calcaires ayant fixé le magnésium des eaux de mer incluses) sans fossiles, et des argiles dépourvues de tout élément plastique. L'anhydrite, abondante au centre de la cuvette, disparaît vers la périphérie, en même temps que les éléments grossiers apparaissent.

D'autre part, en profondeur, l'anhydrite existe à *tous les niveaux du Trias*, alors qu'en affleurement l'anhydrite ou le gypse ([4]) sont localisés dans trois horizons bien définis : *Keuper supérieur*, *Keuper inférieur* et *Muschelkalk moyen*. Toutefois, elle ne forme de masses importantes, en profondeur, que dans les couches où le gypse est connu en surface. Dans les autres niveaux, elle se présente sous forme de nodules irréguliers à contours diffus, comme dans la « Dolomie moellon » ou le « Grès à roseaux » du

Keuper moyen, ainsi que dans les dolomies et calcaires du Muschelkalk supérieur. Au sondage d'Audun-le-Roman, un banc est même formé d'*oolithes* dolomitiques, noyées dans un ciment d'anhydrite. D'autre part, ce minéral constitue souvent le ciment de niveaux gréseux, comme le « Grès à roseaux » du Keuper, ou le « Grès à Voltzia » et le « Grès vosgien » du Trias inférieur. Au sondage de Dontrien, l'anhydrite forme le ciment d'un épais poudingue de base, mais qui appartient probablement au Permien.

Toute idée de migration secondaire de cette anhydrite doit être exclus, en raison même de la forme des nodules d'anhydrite, dont les contours sont capricieux et diffus. Nous faisons, bien entendu, abstraction des filonnets secondaires, reconnaissables par leur continuité et leur structure fibreuse.

C'est probablement à ces sulfates inclus qu'il faut attribuer la teneur élevée en SO_4 de l'eau de certains forages, qui captent la nappe des « Grès vosgiens » dans des régions éloignées des affleurements [5].

Pourquoi l'anhydrite ne se retrouve-t-elle, en surface, que dans certains niveaux privilégiés ? Tout d'abord, l'anhydrite n'existe, en affleurement, que dans des niveaux où elle est préservée par des couches imperméables, telles que les argiles du Keuper ou du Muschelkalk moyen. Dans les niveaux calcaires ou gréseux, qui sont facilement parcourus par les eaux, elle a été dissoute. Dans les calcaires et les dolomies, il semble bien qu'elle soit secondairement remplacée par des amas cristallins de calcite ou de dolomie dépourvus d'impuretés, ce qui explique que ces accidents carbonatés sont observés uniquement en surface.

Il semble qu'il ne soit possible d'expliquer la formation de *nodules* d'anhydrite, dans les sédiments, qu'en admettant que le sulfate a été inclus avant la consolidation des vases.

La présence de sulfates et de chlorures inclus, à l'origine, dans tous les sédiments marins, se confirme chaque jour [6]. Ces sels sont beaucoup plus abondants lorsqu'il s'agit d'anciennes vases. Si ce fait a échappé longtemps à la perspicacité de géologues, c'est surtout parce qu'ils n'ont eu que rarement l'occasion (en dehors des sondages de recherche de pétrole) de pousser leurs investigations au-delà de la « zone dynamique » des nappes aquifères, zone dans laquelle l'eau, en perpétuel mouvement, a dissous tous les matériaux solubles. Ce fait explique la présence d'eau douce (et l'absence de pétrole) dans cette zone. C'est pour cette raison que les gisements de pétrole sont liés à des nappes d'eau salée. Or, l'avancement de nos connaissances nous apporte chaque jour des preuves nouvelles de la charge importante, en matières minérales, des eaux qui ont subi un cheminement souterrain profond. C'est ainsi que, dans un forage exécuté à Amiens [7], six nappes superposées ont été rencontrées entre 15 m (Sénonien et Turonien) et 500 m (Bathonien). Leur charge en matière

minérale croît, avec la profondeur, de 406 mg/l à 15 m, à 20 633 mg/l à 500 m. L'eau de ces nappes est d'autant plus chargée que le point où est situé le forage est plus éloigné de l'affleurement du niveau parcouru par les eaux. Nous croyons que l'explication la plus plausible est de considérer que l'eau qui circule dans les couches profondes se mélange progressivement avec des eaux marines fossiles, ou dissout des gîtes salifères qui représentent le résidu d'eaux connées.

La présence, en profondeur, d'anhydrite dans des terrains autres que le Permien et le Trias est loin d'être une exception. Certains étages, comme le Trias, se sont montrés particulièrement aptes à « piéger » la charge salée des eaux marines. Nous croyons qu'il faut rechercher la cause de ce phénomène dans les conditions de sédimentation et, notamment, dans la teneur en eau incluse des dépôts sédimentaires originaux, la vitesse de sédimentation et la lenteur de la diagénèse.

Si les niveaux marins contiennent normalement des sels en profondeur, ceux-ci peuvent jouer un rôle lorsque ces sédiments sont transformés par le métamorphisme.

(1) J. Bourcart et J. Ricour, *Congrès Géol. Internat. XIXe session*, Section XIII, fasc. XIII, 1952, p. 35-58.

(2) Weibull, *Rep. Swedish Deep Sea Exp.*, IV. *Bottom investig.*, n° 1, 1946.

(3) M. Ewing et F. Press, *J. Marine Research*, 14, 1955, p. 417.

(5) L. Guillaume et G. Minoux, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), 4, 1954, p. 515-523.

(6) H. Schoeller, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 11, fasc. 3-4-6 et 7/8, 1956; J. Delecourt, *Bull. Soc. Belge Géol., Paléont. et hydrol.*, 66, fasc. 2, 1957, p. 254.

(7) P. Pruvost et E. Leroux, *Soc. Géol. du Nord*, 60, 1935, p. 70.

(4) Le développement des exploitations de gypse du Trias, tant en Lorraine que dans le Jura ou les Alpes, montre clairement que ce minéral n'est, dans ces terrains, que le produit de l'hydratation de l'anhydrite dans la zone superficielle. Dans les conditions thermodynamiques profondes, le gypse est d'ailleurs instable et se transforme en anhydrite. *Voir* P. Laffite, *Ann. Ponts et Chaussées*, n° 6, 1952, p. 709-716.

GÉOLOGIE. — *Caractère subsident de certains « tabuleiros » de la côte orientale du Brésil.* Note de MM. **André Meunier** et **Pierre Taltasse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La côte orientale du Brésil est bordée, sur plus de 1800 km de longueur, de Natal à l'État de Espírito Santo, et sur une largeur variant de 5 à 40 km, par des plateaux sédimentaires, d'origine continentale, plongeant très faiblement vers la mer.

Ces plateaux, encore appelés « tabuleiros », ont été, faute d'arguments paléontologiques précis, attribués au Mio-Pliocène. Constitués d'éléments détritiques : sables, cailloutis, galets, marnes, ils recouvrent indistinc-

tement le Cristallin et le Cristallophyllien du Bouclier brésilien, ainsi que les terrains sédimentaires marins.

Au Nord de João Pessoa, capitale de l'État de Paraíba, les « tabuleiros » de Monte Alegre et de Rio Tinto, situés de part et d'autre du Rio Mamanguape, offrent, du point de vue de leurs conditions de sédimentation, un ensemble de caractères mettant en évidence un phénomène de subsidence.

Le « tabuleiro » de Monte Alegre, sur la rive droite du Rio Mamanguape, est constitué par trois niveaux sensiblement constants en extension et en puissance, qui sont, de la base au sommet : marnes rouges (30 m), galets de quartz (5 m), grès et sables marneux (40 m). Son altitude maximum, à l'Ouest, où l'on ne connaît que sa limite d'érosion, est voisine de 100 m. Il plonge régulièrement, avec une pente de l'ordre de 3 ‰, vers la mer où il se termine en falaise. Celle-ci, qui culmine, au Sud, à 20 m, est coupée de failles perpendiculaires à la côte, qui abaissent progressivement du Sud vers le Nord et jusqu'à la cote zéro, la bordure littorale du « tabuleiro ».

Le « tabuleiro » de Rio Tinto, rive gauche du Mamanguape, dont la limite d'érosion occidentale est également à la cote 100, présente une lithologie plus complexe. Celle-ci est caractérisée par une répétition des faciès marneux, caillouteux, sableux et par une augmentation progressive et continue de la puissance de ceux-ci, de l'intérieur vers la mer.

En particulier, les niveaux supérieurs, à dominante argilo-sableuse, dont la puissance, à la bordure occidentale du « tabuleiro » est 10 m, atteignent 150 m, 15 km plus à l'Est. Il en est de même pour les marnes rouges inférieures qui s'épaississent rapidement vers la côte et dans lesquelles se développent progressivement des épisodes sableux.

Enfin, le substratum cristallophyllien, dont la pente vers la mer est faible sous le « tabuleiro » de Monte Alegre, s'abaisse brusquement par failles sous celui de Rio Tinto, en même temps que la cote de ce plateau croît régulièrement pour atteindre 200 m.

La lithologie et les variations de puissance des couches semblent impliquer un phénomène de subsidence d'amplitude très différente dans ces deux « tabuleiros ».

Les modalités de cette subsidence nous paraissent aisément explicables par l'hypothèse d'une flexure continentale qui, sur la marge littorale d'un vieux socle arasé, aurait permis son exhaussement et son rajeunissement. Cet exhaussement, en outre, rendrait compte de l'immaturité géomorphologique de ces deux « tabuleiros ».

Les différences d'altitude moyenne et de lithologie qu'on observe entre ces deux unités, ne seraient, dans cette hypothèse, que le résultat de différences d'adaptation du socle, aux « sollicitations tectoniques » commandées par la flexure.

Les failles qui compartimentent le « tabuleiro » de Monte Alegre, comme celles qui, parallèles à la côte, provoquent l'affaissement du socle sous le « tabuleiro » de Rio Tinto, seraient l'écho des structures internes qui ont permis cette subsidence.

SÉISMOLOGIE APPLIQUÉE. — *Calcul des sismogrammes synthétiques avec des réflexions multiples.* Note de MM. **Vladimir Baranov** et **Géza Kunetz**, présentée par M. Charles Maurain.

Méthode de construction de sismogrammes théoriques dans le cas d'une stratification horizontale du sous-sol à partir d'une loi de vitesse de propagation donnée expérimentalement.

L'interprétation des sismogrammes obtenus expérimentalement à partir d'explosions artificielles et destinés à déterminer la profondeur et le pendage des terrains rencontre une difficulté due au fait que les couches successives donnent lieu à des réflexions multiples. Il est souvent malaisé de découvrir ces multiples et de les distinguer des réflexions simples. Il est d'autant plus difficile de définir sans ambiguïté le chemin suivi par l'ébranlement avant d'atteindre la surface du sol.

L'interprétation devient plus facile lorsqu'on possède en un point de la région étudiée un « carottage continu de vitesse » (CCV), c'est-à-dire la courbe donnant la vitesse V des ondes sismiques les plus rapides en fonction de la profondeur z. En connaissant CCV il est possible de construire un sismogramme théorique, dit film synthétique (FS). La comparaison du film réel (FR) avec FS permet de caractériser chaque réflexion et de définir le trajet de l'ébranlement.

La méthode couramment employée consiste à calculer un FS artificiel non affecté de multiples et de rejeter toutes les réflexions présentes sur FR, mais absentes sur FS. De cette manière on peut espérer éliminer les multiples, mais il reste impossible de les caractériser avec précision.

Dans cette Note, nous proposons une méthode permettant le calcul des FS complets affectés de tous les multiples et, par conséquent, se rapprochant davantage des FR. La comparaison de deux fonctions de nature différente CCV et FR se trouve remplacée par une comparaison plus immédiate de deux courbes FR et FS qui sont de même nature.

En réflexion sismique, les ondes à considérer étant sensiblement planes et horizontales, on est d'accord que le phénomène de propagation peut être décrit par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\rho V^2 \frac{\partial u}{\partial z}\right) = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

[u, déplacement ; $V(z)$, vitesse ; ρ, densité].

Comme il s'agit essentiellement d'un régime transitoire, il est commode de remplacer $u(t, z)$ par sa transformée de Laplace-Carson $U(p, z) \subset u(t, z)$ dont l'expression est

$$U = A \exp\left(-\frac{pz}{V}\right) + B \exp\left(+\frac{pz}{V}\right),$$

A et B étant deux constantes. Cette expression est valable dans la tranche de terrain homogène de z, $V = \mathrm{Cte}$. Si dans la tranche voisine, la vitesse de propagation est V', on aura pour cette tranche,

$$U = C \exp\left(-\frac{pz}{V'}\right) + D \exp\left(+\frac{pz}{V'}\right).$$

En un point de l'interface, les deux expressions sont valables, car u est continu (première condition aux limites). En outre, nous devons assurer la continuité de la tension $\rho V^2 (\partial u/\partial z)$, ce qui nous fournit une seconde condition aux limites

$$\rho V \left[A \exp\left(-\frac{pz}{V}\right) - B \exp\left(+\frac{pz}{V}\right)\right] = \rho' V' \left[C \exp\left(-\frac{pz}{V'}\right) - D \exp\left(+\frac{pz}{V'}\right)\right].$$

Sans doute, est-il possible de calculer les constantes A, B, ..., de proche en proche, mais il est plus simple de les éliminer. Considérons trois points, M, P et N, de cote respectivement $z - V\tau$, z et $z + V'\tau$. Nous aurons une expression pour U(M), deux pour U(P), une pour U(N) et, enfin, une condition à l'interface au point P.

De ces cinq équations les constantes peuvent être éliminées. Le résultat de l'élimination est

$$(1 - k)\,U(M) + (1 + k)\,U(N) = (e^{p\tau} + e^{-p\tau})\,U(P),$$

où

$$k = \frac{\rho V - \rho' V'}{\rho V + \rho' V'}$$

est le coefficient de réflexion. En passant aux originaux on trouve

$$(1 - k)\,u(t, z - V\tau) + (1 + k)\,u(t, z + V'\tau)$$
$$= u(t - \tau, z) + u(t + \tau, z).$$

En utilisant cette relation récurrente le calcul part de la courbe

$$T = \int_0^z \frac{dz}{V_z} \text{ — temps total}$$

qui partage le plan Ozt en deux domaines : 1° domaine contigu à l'axe Oz où u est identiquement nul et 2° le reste du plan où $u(t, z) = s(t)$ — le « signal » — est donné dans un petit intervalle au voisinage de l'origine. Le calcul numérique se fait aux points d'intersection de deux familles de droites : 1° droites équidistantes (d'espacement τ) parallèles à Oz et 2° droites paral-

lèles à Ot et passant par les points d'intersection de la courbe T avec les droites de la première famille. Après avoir passé par les points (z, t) du second domaine on termine par le calcul de la fonction $u(t, 0)$ en dehors de l'intervalle où le signal s est donné. La fonction $u(t, 0)$ est le FS cherché.

On admet que chaque droite de la seconde famille correspond à une discontinuité de $V(z)$ caractérisée par une valeur du coefficient de réflexion $k(z)$ connu en même temps que CCV.

BOTANIQUE TROPICALE. — *Recherches sur les Meliaceæ : Sur un genre endémique à Madagascar, l'*Astrotrichilia *(Harms) J. F. Ler. (14 espèces)*, Note de M. **Jean F. Leroy**, présentée par M. Henri Humbert.

Il est assez surprenant que l'*Astrotrichilia*, genre que je me propose de définir dans la présente Note, ait jusqu'à présent échappé à la sagacité des taxonomistes. En effet, comptant au moins 14 espèces de petits ou grands arbres, il occupe à Madagascar une aire immense, à l'Est et à l'Ouest, les milieux les plus divers, le « bush » xérophile comme la forêt dense, depuis la plaine littorale ou les basses vallées jusqu'aux forêts montagnardes, à 800, 1500 ou même 2 000 m d'altitude. Dès 1837, Richard avait récolté des spécimens (avec fleurs et jeunes fruits) de l'une de ces espèces, un arbrisseau de la colline dite de « Windsor Castle », au bord de la baie de Diégo-Suarez; elle ne devait d'ailleurs éveiller aucun intérêt scientifique. C'est une autre espèce qu'en 1883 Radlkofer décrit, sous le nom de *Trichilia asterotricha*, d'après les échantillons, malheureusement sans fruits, de la collection Pervillé (1841). Espèce à laquelle s'ajoute, en 1893, le *Trichilia emarginata* Scott Elliot, en termes légitimes *T. Elliotii* Harms (1896) absolument distinct du *T. emarginata* C. DC. (1878), lequel est un véritable *Trichilia*. Depuis 1893 aucune autre espèce de ce groupe n'a été signalée, si l'on met à part le *Trichilia peltostylis* de Baillon (Grandidier, *Hist. des Plantes de Mad.*, pl. 255, 1894) qu'il faut sans hésitation ranger dans la synonymie du *T. asterotricha*. Les récoltes se sont cependant poursuivies qui marquaient l'introduction d'espèces nouvelles en collection : Perrier (1911); Thouvenot (1919, spécimens d'herbier et bois étudiés par Lecomte, en 1922, sous le nom erroné de *T. peltostylis*); Humbert (1928). Mais c'est à l'effort considérable déployé récemment (1950-1955) par le Service des Eaux et Forêts de la Grande Ile qu'on doit la richesse de la collection qui m'a livré les types de huit autres espèces. Au moment où j'ai commencé l'étude de ces plantes, deux conceptions s'affrontaient. D'une part, celle du monographe de la famille, Harms (1896, 1940), qui confirme l'attribution générique généralement donnée et crée, pour recevoir

les trois espèces décrites, à l'intérieur du genre *Trichilia*, les sections *Astrotrichilia* (*T. asterotricha*, *T. Elliotii*) et *Pelatotrichilia* (*T. pelatophylla*). D'autre part, celle du forestier R. Capuron pense que le *T. pelatophylla* est un *Ekebergia* (*Cl. provisoire des Méliacées malgaches*, 1961). C'est à un tout autre résultat que l'analyse approfondie de plus de 120 spécimens m'a conduit. Je suis en effet parvenu à dégager l'individualité, jusqu'alors insoupçonnée, du beau genre *Astrotrichilia* dont voici le statut et la description : *Astrotrichilia* (Harms) J.-F. Leroy, = *Trichilia* Baill., *Trichilia* Scott Elliot, *Trichilia* Baillon, *Trichilia* Leandri, *Trichilia* sect. *Astrotrichilia* Harms, *Trichilia* sect. *Pelatotrichilia* Harms, *Ekebergia* Capuron : fl. 5-mères; calice cupuliforme 5-denté ou 5-lobé à lobes imbriqués (dans l'estivation); pétales 5, imbriqués; couronne staminale à 10 E. entière ou subentière; disque adhérent à la couronne, presque intrastaminal, charnu ou, parfois, peu distinct; pistil à 2-3 carpelles concrescents, ovaire composé à 2-3 loges partiellement ou presque entièrement ouvertes, 2-ovulées, à ovules horizontaux, superposés; stigmate disciforme-pelté, 2-3 lobé vers l'intérieur, à lobes présentant une incision commissurale ± marquée; fruit drupacé ± globuleux à 1-2 loges fertiles; méso-endocarpe osseux, épais, dur, à déhiscence loculicide, épicarpe charnu, mince, indéhiscent; graines 1-2 par fruit, 1 seule par loge, à albumen charnu, à hile souvent large, subventral et à micropyle dorsal ou subapical et à micropyle [illegible], comprimées radialement; embryon antitrope, horizontal, radicule dorsale ou subenge (radicule infère), à tégument externe épais, bourré de concrétions oléo-gommeuses blanches, à cotylédons collatéraux, verts, subfoliacés, à radicule courte, exserte mais un peu rétractée. Cymules souvent nombreuses. Arbres généralement à feuilles persistantes et caractérisés par un indument de type stellé (type : *Trichilia asterotricha*, Perville n° 565, Ambongo, 1841).

Cette diagnose montre à l'évidence la réalité objective du genre et sa profonde différenciation par rapport au *Trichilia* (1) et à l'*Ekebergia*, genres parfaitement caractérisés, le premier par son fruit capsulaire à déhiscence loculicide, à valves se réfléchissant vers l'extérieur, ses graines arillées, exalbuminées, à cotylédons charnus, à radicule incluse, le second par son disque en anneau, son stigmate pyramidal, son ovule ± anatrope, sa graine à peine albuminée, son fruit drupacé à endocarpe non déhiscent dorsalement, son embryon à cotylédons charnus, à radicule exserte et supère.

En fait, la singularité morphologique de l'*Astrotrichilia* est telle qu'elle pose un problème complexe de classification à l'intérieur de la sous-famille des *Melioideae*. Est-ce une *Trichilieae* ? Non, sans doute, si l'on s'en tient rigoureusement aux travaux des auteurs. Les caractères de la graine établissent un pont entre cette tribu d'une part, les *Melieae-Turraeeae* d'autre part ;

pont encore renforcé par le fait que le caractère *polyspermie* des fruits, considéré comme fondamental chez les *Turraeeæ* (C. de Candolle, Harms) n'a pas, je le montrerai prochainement, une signification aussi générale qu'on le pensait. Finalement, étant donnée la classification actuelle de la famille, j'incline cependant à laisser l'*Astrotrichilia* dans la tribu des *Trichilieæ* avec les *Owenia* d'Australie qu'il évoque quelque peu par la dureté du fruit, la position « antitrope » de l'embryon, la forte odeur alliacée de certaines parties, et d'autres caractères.

(¹) La structure du bois, d'après l'étude que j'en ai faite dans quelques espèces, est cependant assez voisine de celle des *Trichilia* à rayons ligneux 1-sériés (on sait qu'il existe aussi des *Trichilia* à rayons 2-sériés). Il faut noter toutefois, chez l'*Astrotrichilia*, les caractères suivants : rayons généralement subhomogènes. Fibres-trachéides comportant souvent 2-3 cloisons et des ponctuations aréolées à orifice en fente, sur les parois radiales, particulièrement belles (de grande taille et à grande aréole) quand elles sont complémentaires de ponctuations de parenchyme ligneux ou de parenchyme de rayon. Il ne semble pas que ce dernier type de ponctuations ait jamais été signalé chez les *Meliaceæ*.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Intervention de substances naturelles autres que l'acide indolyl-3-acétique dans la croissance du jeune coléoptile de Blé.* Note de MM. **Jacques Ricard** et **Jean P. Nitsch**, présentée par M. Raoul Combes.

Plusieurs substances naturelles capables de stimuler la croissance du jeune coléoptile de Blé ont pu être extraites du caryopse pendant la germination. Aucun de ces composés chimiques, agissant sur le coléoptile jeune, n'est identique à l'acide indolyl-3-acétique.

Les méthodes statistiques de l'Analyse factorielle appliquées à la croissance du jeune coléoptile de Blé ont montré que cette croissance n'était pas réglée par un seul facteur identifiable à une auxine unique, mais par plusieurs facteurs dont l'action s'échelonne dans le temps au cours du développement physiologique [1]. Après ce premier résultat, obtenu par voie de déduction mathématique, il s'agissait de voir si, expérimentalement, on pouvait mettre en évidence différents facteurs, probablement d'ordre chimique, dans le cours du développement du coléoptile de Blé. Nous avons donc, d'une part effectué des extractions à partir des plantules de Blé, d'autre part étudié l'effet de ces extraits sur le jeune coléoptile lui-même.

Le test biologique employé consistait à faire pousser sur un milieu aseptique (environ 1 % de gélose et 0,5 % de saccharose) de jeunes coléoptiles de Blé (var. « Genessee ») excisés et cultivés aseptiquement après 12 h de germination à 25° C. La croissance de ces très petits coléoptiles (environ 1 mm au départ) était mesurée à la loupe binoculaire après 70 h de culture à 25° C.

Ce nouveau test de croissance nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

1° Il est possible d'extraire du caryopse de Blé un complexe de substances actives sur la croissance de jeunes coléoptiles excisés. Ce complexe existe en faible quantité au début de la germination, mais sa concentration augmente dans le caryopse au cours du développement de la plantule.

2° L'eau semble être le meilleur solvant d'extraction de ces substances, qu'il s'agisse de matériel lyophilisé ou de matériel frais.

3° Le mode de stérilisation (filtration ou autoclavage) ne modifie pas l'activité biologique des extraits. Les substances actives semblent donc être thermostables.

4° Une première purification des substances actives a été effectuée en extrayant par l'acétate d'éthyle l'extrait brut aqueux dont le pH est de l'ordre de 5. Dans ces conditions, les deux phases, aqueuse et organique, sont biologiquement actives. Dans cette Note, cependant, nous ne parlerons que des substances pouvant être extraites par l'acétate d'éthyle dans les conditions citées. Si la phase organique est ensuite extraite par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à pH 8, toute l'activité biologique passe alors dans la phase aqueuse. Après acidification de cette phase aqueuse à pH 3 par ClH, nous avons extrait par l'éther les substances actives et soumis cette fraction à une chromatographie ascendante sur papier Whatman n° 3 MM. Parmi 14 solvants essayés, le meilleur s'est révélé être le mélange isopropanol-ammoniaque-eau (80 : 10 : 10) de Stowe et Thimann ([2]).

5° Une fois séchés, les chromatogrammes ont été coupés transversalement en segments de longueurs égales (1 ou 2 cm). Chaque segment de papier a été placé dans un flacon contenant le mélange gélose-saccharose mentionné plus haut, additionné du tampon à pH 5 employé par Nitsch et Nitsch ([3]). Les flacons furent stérilisés à l'autoclave et ensemencés chacun avec 12 jeunes coléoptiles. La croissance de ces coléoptiles permit de déceler dans les extraits chromatographiés au moins trois composés actifs majeurs, à savoir :

a. un composant α (R_f 0,2) stimulant faiblement la croissance à la fois du coléoptile et de la feuille vraie incluse à l'intérieur de celui-ci ;

b. un composant A (R_f 0,45), très actif sur la feuille, un peu moins sur le coléoptile ;

c. un composant B (R_f 0,6), très actif, mais sur le coléoptile uniquement.

6° La concentration des composants A et B augmente, dans le caryopse, au cours de la germination, tandis que celle du composant α ne varie guère, tout au moins au-delà des 24 premières heures de germination à 25° C.

Deux autres zones d'activité biologique faible ont encore été détectées

aux R_f 0,1 et 0,9. L'activité biologique de ces zones semble être maxima vers la 24e heure de germination pour disparaître ensuite complètement.

7° Aucune des substances naturelles détectées n'est identique à l'acide indolyl-3-acétique. De fait, cette auxine ne stimule absolument pas la croissance des jeunes coléoptiles excisés. Par contre, dans les mêmes conditions, la 6-furfuryl-aminopurine et l'acide gibbérellique produisent une importante augmentation de croissance.

En résumé, les résultats expérimentaux confirment ceux obtenus à l'aide de l'Analyse factorielle en montrant qu'il existe plusieurs facteurs naturels capables de régir la croissance du coléoptile de Blé. Pour le coléoptile très jeune, aucun de ces facteurs n'est identique à l'acide indolyl-3-acétique [4].

(1) J. Ricard, *Recherches quantitatives sur la croissance du coléoptile des Graminées*, *Thèse*, Université de Paris, Sciences, 1957, 286 pages.

(2) B. B. Stowe et K. V. Thimann, *Archiv. Biochem. Biophys.*, 51, 1954, p. 499.

(3) J. P. Nitsch et C. Nitsch, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 94.

(4) Une subvention de la « National Science Foundation », Washington, D. C., U. S. A., G-4046 nous permit de réaliser ce travail.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le développement du* Puccinia Antirrhini *sur tissu de Muflier cultivés* in vitro. Note de Mlle **Victoria Rossetti** et M. **Georges Morel**, présentée par M. Raoul Combes.

L'inoculation de divers tissus de Muflier cultivés *in vitro* par des urédospores de *Puccinia Antirrhini* est constamment négative. Elle réussit, par contre, sur des fragments de tige intacts, ce qui laisse supposer que l'épiderme joue un rôle dans le processus d'inoculation.

En dépit de nombreuses tentatives, le problème de la culture *in vitro* des Urédinées n'a pas encore été résolu. Après avoir mis au point une technique permettant la culture associée du mildiou et de l'oïdium sur des tissus de Vigne, nous avons recherché s'il était possible d'obtenir, dans des conditions analogues, le développement de certaines rouilles sur les tissus de leurs plantes hôtes cultivés *in vitro*. Pour cela, nous avons ensemencé des cals de parenchyme indifférenciés de diverses plantes cultivés aseptiquement *in vitro* : Ronce, Mauve, Muflier, Aubépine, avec des urédospores ou des téleuspores des diverses Urédinées parasitant normalement ces plantes. En opérant ainsi, nous n'avons, en aucun cas, observé le développement du parasite [1].

Nous avons ensuite prélevé aseptiquement des tissus parasités par une espèce à développement systémique, telle que la *Puccinia suaveolens*

Rost sur Cirsium ou encore des tissus de galles produites par certains *Gymnosporangium* sur *Juniperus* ou par le *Puccinia Minutissima* Arth. sur le *Decodon Verticillatus* (L.) Ell. A partir de ce dernier matériel, nous avons obtenu la formation *in vitro* d'Écidies parfaitement constituées mais, après quatre mois de culture et deux repiquages, les tissus se sont nécrosés. De même, en cultivant *in vitro* des galles produites par le *Gymnosporium juniperi Virginianæ* Schwein sur *Juniperus Virginiana*, nous avons observé une abondante production de téleutospores mais là encore la survie des cultures a été limitée à quelques mois. Hotson et Cutter ([2]) prétendent avoir obtenu, à partir de ce même matériel, le développement dans le milieu de culture du mycélium du parasite et avoir pu repiquer ce mycélium d'une manière indéfinie sur des milieux très simples. Mais ces résultats ont été mis en doute par Allen ([3]) et par Saville ([4]). De notre côté, nous n'avons jamais observé la croissance de ce mycélium *in vitro*.

A la suite de ces échecs, nous avons entrepris de rechercher pourquoi des spores d'Urédinées, qui germent facilement, ne parviennent pas à s'implanter dans les tissus de leurs hôtes cultivés *in vitro*.

Nos recherches ont porté sur la rouille du Muflier : *Puccinia Antirrhini* Diet et Holw. Nous prélevions aseptiquement des urédospores suivant la technique décrite par l'un de nous ([1]) et nous les déposions dans une goutte d'eau placée à la surface d'un fragment de tissu cultivé *in vitro*.

Nous avons, pour cela, utilisé des tissus d'origines diverses. Tout d'abord des tissus provenant d'une souche ancienne ayant subi de nombreux repiquages, puis des cals primaires, des fragments de tige dont nous avons simplement retiré l'épiderme et enfin des fragments de tige intacts stérilisés par immersion de 15 mn dans une solution d'hypochlorite de calcium.

Dans les trois premiers cas, les urédospores ont germé parfaitement mais se sont desséchées après avoir émis un tube germinatif sans pénétrer à l'intérieur des tissus. Dans ce dernier cas, toutefois, lorsque ces urédospores étaient en contact de fragments de tiges ayant conservé leur épiderme le mycélium a pénétré à l'intérieur des tissus de la tige et nous avons vu apparaître, une dizaine de jours après l'inoculation, des pustules tout à fait normales produisant de nombreuses urédospores.

Ces pustules débutent par une tache minuscule, qui s'élargit peu à peu et finit par atteindre plusieurs millimètres.

Dans un certain nombre de cas, le mycélium du parasite, qui, dans la nature, reste constamment confiné à l'intérieur des tissus, s'est développé à l'air libre sur le pourtour des coussinets d'urédospores. Toutes les tentatives que nous avons faites pour le repiquer ont échoué.

Cette expérience semble indiquer clairement que l'épiderme joue un rôle important dans le développement de l'infection.

Nous nous proposons de rechercher la nature de son mode d'action.

(1) G. Morel, *Ann. Épiphyt. et Phytogénét.*, nouv. série, 14, 1942, p. 1.
(2) H. H. Hotson et V. M. Cutter, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 37, 1951, p. 400.
(3) P. J. Allen, *Ann. Rev. of Plant Physiol.*, 5, 1945, p. 215.
(4) D. B. O. Saville, *Can. J. Bot.*, 33, 1955, p. 60.

GÉNÉTIQUE. — *Échanges nucléaires chez le Basidiomycète* Coprinus fimetarius (*Fr*). Note (*) de Mme **Madeleine Gans** et Mlle **Nicole Prud'homme**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans un cas de « Phénomène de Buller » avec noyaux incompatibles, le type nucléaire nouveau tire son origine d'une recombinaison chromosomique.

Le *Coprinus fimetarius*, var. *macrorhizus*, est un Basidiomycète tétrapolaire. On sait que son comportement sexuel est sous le contrôle de deux séries alléliques indépendantes, *A* et *B*. Deux mycéliums monospores ne sont « compatibles », c'est-à-dire capables de donner, après confrontation, un mycélium susceptible de fructifier, que si les deux allèles des gènes *A* et *B* qu'ils contiennent sont différents. Le nouveau mycélium ainsi formé est dit dicaryotique et non diploïde, parce que les noyaux compatibles ne s'y fusionnent pas, mais y coexistent dans le même cytoplasme et en nombre égal par suite de divisions conjuguées. Plusieurs techniques de « dédicaryotisation » permettent de séparer les deux types nucléaires d'un mycélium dicaryotique. La caryogamie s'opère dans les fructifications au niveau des basides; elle est immédiatement suivie de la réduction chromatique et de la formation de quatre basidiospores. La descendance d'un croisement peut être étudiée en récoltant en masse les spores d'une fructification ou en isolant à l'aide d'un micromanipulateur les quatre spores issues de la même baside.

Nous nous sommes proposé d'étudier sur ce matériel l'origine du phénomène connu sous le nom de phénomène de Buller (1). Si l'on dépose à la périphérie d'une colonie monocaryotique un petit fragment de mycélium dicaryotique dont les deux types nucléaires sont incompatibles avec celui du monocaryote (monocaryote A_1B_2-dicaryote $A_1B_1 + A_2B_2$, par exemple), il apparaît sur le pourtour de la colonie haploïde des touffes dicaryotiques. Une partie de celles-ci contiennent les deux types nucléaires du dicaryote de départ, d'autres le type du monocaryote de départ et un type nucléaire nouveau compatible avec le précédent : $A_1B_2 + A_2B_1$ dans l'exemple donné (2), (3), (4). Deux hypothèses ont été suggérées pour expliquer la formation du nouveau type nucléaire :

1° Mutation au locus *A* ou *B* dans un des noyaux du dicaryote. *A* et *B*

pouvant se présenter sous de très nombreuses formes alléliques, cette hypothèse exige que la mutation se fasse toujours vers la forme allélique particulière qui se trouve dans l'autre noyau du dicaryote. Elle serait donc dirigée;

2° Échange des chromosomes, soit après fusion extrabasidiale des deux noyaux de dicaryote, soit à la faveur d'une erreur de migration de chromosomes au moment des mitoses conjuguées.

Nous avons reproduit le phénomène de Buller dans des conditions qui nous permettent de déceler des échanges chromosomiques. Pour cela nous avons confronté une colonie monocaryotique du génotype $sor^r A_2B_1 on^+k^+$ avec un dicaryote ($sor^s A_1B_1onk + sor^s A_2B_2on^+k^+$).

sor^r : résistance au sorbose ([5]);
on (*ondulé*) et *k* (*krach*) : mutants contrôlant l'aspect des colonies;
on est situé à moins d'une unité de C. O. de B; k est indépendant de A et B.

Le marqueur sor^r permet de distinguer les touffes dicaryotiques provenant de la migration des deux noyaux de dicaryote de départ ($sor^s + sor^s$) de celles contenant le type nucléaire du monocaryote et un nouveau noyau compatible avec ce dernier ($sor^r + sor^s$).

Les deux marqueurs morphologiques *on* et *k* permettent de vérifier l'existence de recombinaisons chromosomiques entre les deux noyaux du dicaryote de départ. En effet, dans l'expérience ainsi réalisée, le type nucléaire compatible avec celui du monocaryote est A_1B_2. S'il tire son origine d'une mutation, il ne peut être que $sor^s A_1B_2 onk$ (mutation de B_1 vers B_2) ou $sor^s A_1B_2on^+k^+$ (mutation de A_2 vers A_1). S'il provient d'une recombinaison chromosomique, il peut être soit $sor^s A_1B_2on^+k^+$, soit $sor^s A_1B_2on^+k$. L'apparition de ce dernier type nucléaire ne peut s'expliquer que par une recombinaison chromosomique.

Les résultats expérimentaux sont les suivants. Deux touffes ($sor^r + sor^s$) ont été trouvées.

La première était ($sor^r A_2B_1on^+k^+ + sor^s A_1B_2on^+k^+$). Le nouveau type nucléaire peut, dans ce cas, s'expliquer aussi bien par une mutation de A_2 vers A_1 que par une recombinaison chromosomique.

La deuxième touffe a fourni une fructification dont les spores ont donné des mycéliums k et k^+. Le type sexuel et la sensibilité au sorbose de toutes les colonies n'ont pu être éprouvés, mais les valeurs obtenues sur une partie de celles-ci sont en accord avec une ségrégation 1 : 1 de tous les gènes en jeu (132 k et 108 k^+; 72 B_1 et 71 B_2; 15 sor^r et 18 sor^s; 74 A_1 et 69 A_2). Le nouveau type nucléaire de la deuxième touffe est donc $sor^s A_1B_2on^+k$. Son origine à la suite de deux mutations simultanées étant hautement improbable, nous sommes enclins à l'attribuer à une recombinaison chromosomique entre les deux noyaux du dicaryote de départ.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) A. H. R. BULLER, *Researches on Fungi*, 4, 1931, p. 329.

(2) F. RAWITSCHER, *Z. Bot.*, 36, 1933, p. 136.

(3) A. QUINTINILHA, *Boletim da Sociedade Broteriana*, 2e série, 13, 1939, p. 425-486.

(4) H. P. PAPAZIAN, *Science*, 119, 1954, p. 691.

(5) G. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1897.

(Laboratoire de Génétique physiologique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur le caractère « résistance au sorbose » du mycélium de* Coprinus fimetarius (*Fr. ex L.*). Note (*) de M. **GEORGES PRÉVOST**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La croissance mycélienne de certaines souches de *Coprinus fimetarius* n'est pas inhibée par la présence de sorbose dans le milieu de culture. Dans un cas étudié, cette résistance à l'action du sorbose est sous la dépendance d'un gène semi-dominant sor^r utilisable comme marqueur dans l'étude des migrations des noyaux qui se produisent dans les filaments mycéliens.

Dans une Note précédente (1), nous avons signalé la sensibilité des mycéliums monocaryotiques de *Coprinus fimetarius* (Fr. ex L.) à l'action du sorbose. En irradiant une souche sensible par les rayons ultraviolets, nous avons pu obtenir des souches tolérant une concentration relativement élevée de sorbose sans que leur croissance en soit affectée. Les mycéliums de ces souches ne peuvent pas utiliser le sorbose comme unique source de carbone; leur croissance sur un milieu sans sorbose est identique à celle des souches sensibles.

TABLEAU I.

Surface moyenne des colonies (en mm²) *après 4 jours de culture à* 22°C.

Concentration en sorbose (%).	Génotype.				
	sor^s.	sor^r.	($sor^s + sor^s$).	($sor^r + sor^s$).	($sor^r + sor^r$).
0,5	48	50	138	150	155
1	8	48	37	97	139
1,3	3	36	4	28	102
1,7	3	12	3	7	75
2	2	5	2	3	26
3	2	3	2	2	4
0 (témoin)	50	52	150	155	160

Les résultats de l'étude d'une de ces souches sont groupés dans le tableau I. Les deux premières colonnes de ce tableau montrent les différences entre cette souche et la souche sensible. Du point de vue génétique, le caractère de résistance au sorbose est sous la dépendance d'un

gène (sor^r), indépendant du centromère et des facteurs d'incompatibilité A et B; son allèle conférant la sensibilité au sorbose est représenté par le symbole sor^s.

En combinant les souches monocaryotiques résistantes et sensibles, on peut obtenir trois sortes de mycéliums dicaryotiques : ($sor^r + sor^r$), ($sor^r + sor^s$) et ($sor^s + sor^s$). Le mycélium ($sor^r + sor^r$) est capable de croître normalement sur un milieu contenant jusqu'à 1,5 % de sorbose. Le mycélium ($sor^r + sor^s$) est, du point de vue de sa résistance au sorbose, intermédiaire entre les dicaryotes ($sor^r + sor^r$) et ($sor^s + sor^s$) (tableau I). La comparaison de la croissance des colonies issues de fragments myceliens placés sur des milieux contenant du sorbose à des concentrations convenablement choisies (1,3 et 1,7 %) dans les conditions expérimentales habituelles ([illegible]), permet de reconnaître les trois types de dicaryotes : ($sor^r + sor^r$), ($sor^r + sor^s$), ($sor^s + sor^s$) et les deux types de monocaryotes : sor^r et sor^s. D'autre part, dans un mycélium contenant des noyaux de type sor^r et sor^s, la résistance au sorbose augmente en même temps que le rapport : nombre des noyaux sor^r/nombre des noyaux sor^s. En conséquence, un mycélium sor^s en voie de dicaryotisation par un mycélium sor^r se présente d'abord comme ($sor^r + sor^r$), puis sa résistance au sorbose diminue graduellement pour atteindre finalement celle d'un mycélium dicaryotique cultivé durant de nombreuses générations ($sor^r + sor^s$) (tableau II).

TABLEAU II.

Surface moyenne des colonies (en mm²) *en fonction du temps.*
Concentration en sorbose 1,3 %.

Génotype des dicaryotes. Temps (jours)	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
($sor^r + sor^r$)	11	26	50	102	152	215	290	385
($sor^r + sor^s$) :								
Ancien	3	7	18	28	35	50	69	88
Néoformé venant de sor^r	8	23	42	93	110	122	133	150
Néoformé venant de sor^s	3	5	12	23	30	46	58	77
Témoin ($sor^r + sor^r$), milieu sans sorbose	35	65	108	160	240	320	–	–

L'existence des souches sor^r permet d'étudier les migrations nucléaires qui se produisent après la confrontation entre monocaryotes et dicaryotes compatibles (phénomène de Buller) ([illegible]). Il suffit que le mycélium dicaryotique qu'on utilise dans la confrontation soit ($sor^r + sor^s$), le mycélium monocaryotique pouvant être sor^r ou sor^s. Dans le cas où il est sor^s, et si le noyau qui envahit le mycélium monocaryotique est sor^r, il se forme en bordure du mycélium monocaryotique des zones dicaryotisées à partir desquelles on peut isoler des mycéliums dicaryotiques ($sor^r + sor^s$); si, au contraire, le noyau envahissant est sor^s, le nouveau mycélium dica-

ryotique est ($sor^r + sor^s$) et se distingue facilement du mycélium dicaryotique de départ ($sor^r + sor^s$) par une croissance initiale plus importante sur un milieu contenant du sorbose (tableau II). Cette technique permet d'établir directement quel type nucléaire du dicaryote de départ a procédé à la dicaryotisation du mycélium haploïde: elle remplace l'analyse du nouveau dicaryote faite par les méthodes classiques, souvent fastidieuses (obtention de carpophores et analyse des sporées, ou « dédicaryotisation » directe du mycélium).

Un mycélium dicaryotique ($sor^r + sor^s$) cultivé sur un milieu contenant une concentration convenable de sorbose [1 % dans les conditions habituelles ([2])] présente une croissance normale. Cependant un grand nombre de filaments mycéliens périphériques des colonies obtenues ne possèdent plus d'anses. Ces filaments peuvent être isolés et repiqués sur un milieu normal sans sorbose. Ils donnent alors naissance à un mycélium monocaryotique sor^r. La présence de sorbose dans le milieu provoque la sélection des filaments dans lesquels les divisions nucléaires conjuguées sont anormales. Il est toutefois possible que le sorbose soit responsable de l'augmentation de la fréquence de ces anomalies. Nous possédons ainsi une technique qui permet d'extraire un type nucléaire d'un mycélium dicaryotique sans faire appel aux procédés de microdissection ([5]), ([6]).

(*) Séance du 17 novembre 1958.
([1]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 404.
([2]) Milieu naturel solide : Maltea Moser, 1,5 % ; agar Difco, 1,5 %.
([3]) A. H. R. Buller, *Researches on fungi*, 4, 1931, Longmans, Green London.
([4]) H. P. Papazian, *Advances in Genetics*, 9, 1958, p. 43.
([5]) R. Harder, *Planta*, 2, 1926, p. 446-453.
([6]) N. Fries et K. Ashan, *Svensk Botan. Tidskr.*, 46, 1952, p. 429-445.

(*Laboratoire de Génétique physiologique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ENTOMOLOGIE. — *Modalités du parasitisme chez* Thomsonisca typica *Mercet* (Hymenoptera, Chalcidoïdea, Encyrtidæ). Note de M. **Claude Bénassy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les modalités particulières de la ponte de *Thomsonisca typica* Mercet dans les femelles d'*Aulacapsis rosæ* expliquent l'efficacité présentée parce parasite à limiter les pullulations de la Cochenille. L'étude du comportement de la femelle pondeuse du parasite est donc à la base de tout travail sur le rôle des entomophages, au même titre que l'analyse des réaction physiologiques de l'hôte.

Lors d'un travail récent d'écologie, Varley ([1]) considère qu'on a souvent sous-estimé la valeur exacte de l'influence de la physiologie de l'hôte sur les parasites, comme celle du comportement propre de l'Hyménoptère dans

l'analyse et l'interprétation des observations réalisées sur les populations d'insectes prises dans leur milieu naturel.

Dans le cas d'une Cochenille Diaspine, *Aulacaspis rosæ* Bouché, nous avons mis en évidence [2] la complexité des mécanismes d'interdépendance, liés à la physiologie de la Cochenille, entre les Hyménoptères Chalcidiens parasites et leur hôte. Ce dernier règle, en effet, la croissance endoparasitaire des divers entomophages dont le développement reste subordonné au franchissement d'un stade précis d'évolution de la Diaspine.

La physiologie de l'hôte joue donc un rôle considérable dans l'évolution des stades post-embryonnaires du parasite. Par contre, lors de la ponte, le facteur le plus important réside dans le comportement de l'entomophage.

Thomsonisca typica Mercet, Hyménoptère *Encyrtidæ* parasite polyphage de diverses Diaspines [3] du genre *Chionaspis*, se développe également dans les femelles adultes d'*Aulacaspis rosæ* Bouché. Les adultes des deux sexes du Chalcidien apparaissent au cours du mois de juin, se retrouvent durant toute la période estivale en présentant toutefois une nouvelle éclosion massive à la mi-août.

La ponte s'effectue dans les femelles ayant commencé leur ovogenèse et l'œuf pédonculé possède une localisation précise. A la dissection, il se retrouve toujours dans le tractus génital de son hôte, soit libre, soit le plus souvent fixé dans la tunique musculaire du vagin.

Lors de son éclosion, la jeune larve déchire le chorion au pôle opposé à celui portant le pédoncule de l'œuf. Elle évolue, augmente de taille tout en restant solidaire de la paroi du vagin, du fait de la persistance vers son extrémité postérieure des restes de l'œuf, puis des premières exuvies larvaires.

La croissance en volume de la larve s'accompagne d'une distension de la paroi du tractus génital de l'hôte qui, à la limite, se déchire sur toute sa longueur, permettant ainsi l'installation du parasite dans la cavité générale de la Cochenille. Le passage à l'intérieur de celle-ci, de la larve de *Th. typica*, résulte donc d'un phénomène purement mécanique auquel les mandibules de la larve ne prennent aucune part.

Au cours des dissections réalisées, des cas de présence simultanée de deux œufs insérés au même point furent observés, mais ultérieurement, une seule larve se développa chaque fois [4].

La localisation particulière de l'œuf de *T. typica* entraîne chez l'hôte l'impossibilité de s'assurer la moindre descendance. S'il existe des œufs formés au moment où l'hôte est parasité, ils ne peuvent être pondus ultérieurement par suite de la détérioration des tissus aboutissant à l'orifice de ponte, et dégénèrent sur place.

Cette particularité fait de *T. typica* un parasite efficace à l'égard d'autres

Encyrtides, dont la présence à l'état larvaire dans la cavité générale de l'hôte n'entrave cependant pas la ponte d'un certain nombre d'œufs. C'est, en particulier, le cas d'*Adelencyrtus aulacaspidis* Brèthes qui, sur un hôte identique (femelle ayant commencé son ovogenèse), pond directement dans la cavité générale de la Cochenille à travers le tégument.

L'observation originale des modalités du parasitisme chez *T. typica* Merc.t. révèle l'un des aspects nombreux et variés de l'attaque de l'hôte par ses ennemis naturels, dont la connaissance exacte est de première importance en vue de l'utilisation possible des entomophages.

(1) G. C. Varley, *J. Anim. Ecology*, 26, (1), 1957, p. 251-261.

(2) C. Bénassy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 179.

(3) Ch. Ferrière, *Mitteilungen der Sch. Ent. Gesellschaft*, 28, (1), 1955, p. 131-133.

(4) Une évolution du même type doit avoir lieu pour les œufs d'un autre Encyrtide *Microterys clauseni* Comp., déposés dans l'intestin postérieur de *Ceroplastes floridensis* Comst. (5), bien que l'auteur ne mentionne rien autre que leur localisation exacte.

(5) C. P. Clausen, Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 1940, 688 pages.

PROTISTOLOGIE. — *Une technique d'isolement des Thecamœbiens* (Rhizopoda testacea) *du sol et ses résultats*. Note (*) de MM. **Louis Bonnet** et **Raymond Thomas**, transmise par M. Albert Vandel.

La difficulté d'observer *in situ* les Thecamœbiens du sol nous a conduits, en 1954-1955, à mettre au point une technique d'isolement des tests, dérivée des procédés connus sous les noms de flottage et de moussage, utilisés pour l'étude des Foraminifères. Le principe de la méthode est de provoquer, à l'intérieur des tests, la formation d'une bulle de gaz qui en favorisera le flottage. Parmi les gaz expérimentés, nous avons retenu l'anhydride carbonique.

I. *Technique*. — L'échantillon du sol (50 g), préalablement divisé, est introduit dans un entonnoir à robinet, muni d'un tamis métallique à mailles de 0,5 mm. L'entonnoir surmonte la tubulure centrale d'un flacon de Wolf à trois tubulures. La tubulure de gauche reçoit l'anhydride carbonique au moyen d'un tube arrivant à 1 cm du fond du flacon. Un tube symétrique au précédent relie le flacon à la base d'une allonge disposée verticalement. Tous les raccordements doivent être hermétiques.

On verse sur l'échantillon un jet d'eau bouillie froide jusqu'à remplissage du flacon. On ferme alors le robinet de l'entonnoir et l'on introduit l'anhydride carbonique qui barbote dans le filtrat et s'y dissout en partie. La pression du gaz varie suivant le type de sol et doit être déterminée empiriquement. Un manomètre à liquide et un robinet purgeur sont prévus à cet effet.

Le percolat de sol pénètre peu à peu, par la tubulure de droite, dans l'allonge où on le recueille. Si la terre contient des particules argileuses, on les flocule alors par addition d'un électrolyte.

Le liquide ainsi recueilli est abandonné à l'air. L'anhydride carbonique dissous dans l'eau se dégage, entraînant en surface les tests et diverses particules. Après 15 mn, seules les bulles emprisonnées dans les tests subsistent, et la sédimentation des éléments minéraux est à peu près complète. Des fragments organiques légers peuvent cependant rester en surface. Leur sédimentation est en général terminée après 30 mn.

La récolte des tests s'effectue en plongeant à moitié, dans le liquide, des lames porte-objet dégraissées. Les tests se rassemblent sous l'effet de la tension superficielle, au voisinage de l'angle de raccordement.

Ce procédé s'avère bien supérieur au simple flottage et permet de récolter la presque totalité des tests.

2. *Résultats.* — Nous avons traité au moyen de ce procédé, environ 500 échantillons de sols, prélevés dans les horizons A_0 et A_1. La faune est souvent très riche. Les genres représentés sont (entre parenthèses, le nombre d'espèces) :

Arcella (2), *Assulina* (1), *Awerintzewia* (1), *Bullinularia* (1), *Centropyxis* (15), *Corythion* (3), *Cryptodifflugia* (1), *Cyclopyxis* (3), *Difflugia* (3), *Difflugiella* (2), *Euglypha* (11), *Geopyxella* (1), *Heleopera* (4), *Hyalina* (1), *Hyalosphenia* (2), *Microcorycia* (1), *Nebela* (11), *Paraquadrula* (1), *Phryganella* (1), *Plagiopyxis* (4), *Schwabia* (2), *Tracheleuglypha* (1), *Trigonopyxis* (1), *Trinema* (5).

Les genres les plus fréquents sont : *Centropyxis* (57 % des récoltes), *Phryganella* (52 %), *Trinema* (52 %), *Plagiopyxis* (50 %).

3. *Remarques.* — La faune thécamœbienne des sols diffère notablement de la faune aquatique et sphagnicole. Celle des sols squelettiques offre quelques analogies avec la faune muscicole aérienne, mais celle des sols humifères paraît bien particulière.

A. Les formes à tests épineux, à cornes, etc. manquent dans le sol.

B. Le rapport du nombre des formes plagiostomes au nombre des formes acrostomes (normales) est bien plus élevé dans le sol.

C. Nous avons introduit, en 1955 [1], la notion de cryptostomie pour caractériser des formes globuleuses à pseudostome recouvert. Ces formes nous paraissent essentiellement édaphobies.

D. La grande fréquence des formes plagiostomes et cryptostomes dans des sols hygrométriquement très variables a conduit l'un de nous à interpréter la plagiostomie et la cryptostomie dans le sens d'une architecture xéromorphe [2].

E. Il existe des espèces et groupements d'espèces liés à certains faciès pédologiques. C'est ainsi que dans les Pyrénées, les sols squelettiques

carbonatés des étages collinéen et montagnard paraissent caractérisés par le groupement à *Paraquadrula irregularis* (Archer) Deflandre, *Hyalosphenia insecta* Harnisch et *Centropyxis plagiostoma* L. Bonnet et R. Thomas. L'un de nous a défini d'autres groupements dans les étages subalpin et alpin des Pyrénées (²).

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(¹) L. Bonnet et R. Thomas, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 90, 1955, p. 411-428.

(²) L. Bonnet, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 93, 1958, p. 529-543.

EMBRYOLOGIE. — *Histogenèse vaginale chez le Desman* (Galemys pyrenaicus K). Note (*) de M. **Antoine Peyre**, transmise par M. Albert Vandel.

Il est admis dans l'ensemble des Mammifères que le vagin ou canal utéro-vaginal (portion des voies génitales reliant l'utérus ou les cornes utérines à l'orifice génital externe) a une double origine embryologique : le sinus uro-génital et les canaux de Müller. Les études de Raynaud [1] chez la Souris, de Baxter [2] et de Jost [3] chez le Lapin, de Vilas [4] et Bulmer [5] chez la Femme, de Massart [6] chez les Chiroptères, indiquent les proportions de chacun de ces constituants dans l'histogenèse vaginale de ces espèces. Chez les Mammifères Insectivores, Mombaerts [7] a montré que l'histogenèse vaginale du Hérisson se rattachait aux types précédents. Les recherches embryologiques et expérimentales entreprises par Godet [8] sur le sinus urogénital de la Taupe ont permis de mettre en évidence une histogenèse vaginale *spécifique* en rapport avec l'intersexualité naturelle de cette espèce.

Le vagin d'une taupe nouveau-née est constitué par :

— une *portion antérieure* issue de la fusion des canaux de Müller (avec cloison intermullérienne persistante);

— une *portion moyenne* issue de la paroi dorsale du sinus (la partie crâniale est encore chez le nouveau-né adhérente au sinus, la partie caudale est isolée sous forme de cordon);

— une *portion terminale* très courte de nature cutanée (repli et pointes épithéliales).

Nos observations sur le Desman montrent que le vagin d'un fœtus près du terme comprend :

— une *portion antérieure* importante issue de la fusion des canaux de Müller (lumière unique, pas de cloison intermüllérienne);

— une *portion moyenne* courte, représentée par un cordon sinusaire plein, sans relation avec le sinus;

— une *portion terminale*, très longue, d'origine cutanée (repli épithélial).

Cette portion prolonge directement la portion sinusaire.

On constate donc que :

a. chez le Desman comme chez la Taupe et les autres Mammifères le vagin tire essentiellement son origine de deux constituants : le sinus uro-génital et les canaux de Müller;

b. le caractère spécifique de l'histogenèse vaginale de la Taupe (formation d'un repli cutané) se retrouve chez le Desman.

Notons aussi les proportions différentes des trois constituants dans les deux espèces et leur rapport avec le sinus.

Le point particulier de l'histogenèse vaginale de ces deux Talpidés est l'importance du repli cutané en rapport avec la flexion dans le sens mâle du tubercule génital. Le repli cutané constitue un test de masculinisation; Godet a montré que les hormones œstrogènes inhibaient la formation de ces coins et pointes épithéliales. L'indice de masculinisation plus élevé chez le Desman et basé sur le développement mâle du tubercule génital, doit donc se manifester dans la morphogenèse du sinus uro-génital.

En effet, chez la Taupe l'isolement du cordon postérieur vaginal et ses relations avec le repli cutané s'établissent *tardivement* (stade 25 à 33 mm) au moment où s'opère la translation dorso-ventrale du sinus. Godet a montré que ces relations sont très *variables* suivant les individus; parfois elles sont nettes, parfois elles sont difficiles à mettre en évidence. Chez le Desman, par contre, les contacts entre le cordon sinusaire dorsal et la pointe périnéale sont très *précoces*; ces contacts s'établissent au stade 20 mm au moment de la formation de l'expansion dorsale sinusaire sur laquelle viennent se greffer antérieurement les gonoductes (canaux de Müller et de Wolff) au cours de leur translation crânio-caudale. A partir de ce stade, ces contacts sont *constants* et *nets* chez tous les embryons : à l'individualisation et au développement du cordon sinusaire dorsal correspondent l'individualisation et le développement du cordon périnéal. La genèse de ces deux ébauches est donc *parallèle*.

L'évolution différentielle du cordon sinusaire dans les deux espèces (individualisation partielle chez la Taupe, totale chez le Desman) n'est qu'une différence d'ordre *chronologique*. Chez la Taupe, l'isolement s'opère aux premiers jours de la naissance; chez le Desman, les derniers jours de la vie fœtale. Il semble toutefois que le développement de la portion périnéale joue un certain rôle et s'ajoute à celui du mésenchyme sexuel qui conditionne la morphogenèse de ces ébauches.

En résumé, si l'organogenèse vaginale des Talpidés est embryologiquement analogue à celle des autres Mammifères, le caractère *spécifique* (formation du repli cutané) montre, chez ces deux espèces, l'*homogénéité* des processus morphogénétiques liés à la masculinisation des ébauches du tractus et du tubercule génital.

(*) Séance du 17 octobre 1958.
(1) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, Supplément, 1942.
(2) *J. Anat.*, 67, 1933, p. 555.
(3) *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 36, 1947, p. 151.
(4) *Z Anat. Entw. gesch.*, 98, 1932, p. 263.
(5) *J. Anat.*, 91, 1957, p. 490.
(6) *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, 54, 1947, p. 87.
(7) *Arch. Biol.*, 55, 1944, p. 393.
(8) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 83, 1949, p. 25.

PHYSIOLOGIE. — *Un clivage des effets réserpiques.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Michel Peterfalvi** et **Robert Jequier**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Deux substitutions différentes en 10 ont atténué fortement l'action dépressive générale de la déserpidine en conservant l'intérêt pour l'une de l'action hypotensive, pour l'autre de l'effet tranquillisant.

Nous avons entrepris des recherches pharmacologiques sur une trentaine de dérivés de la réserpine et de la déserpidine accessibles par synthèse totale (1). Ces dérivés ont été soumis à trois séries de tests afin de mettre en évidence les propriétés réserpiques : l'action hypotensive, les propriétés dépressives et l'effet tranquillisant sur le test de la benzédrine. Ces recherches ont montré qu'un clivage était possible entre ces propriétés. Ainsi, la 10-méthoxydéserpidine (I) a seulement conservé l'action hypotensive de la réserpine. La 10-chlorodéserpidine (II) a essentiellement perdu l'effet dépresseur, tandis que persiste la propriété tranquillisante.

(I) R = OCH_3 (II) R = Cl

1. Nous avons tout d'abord observé sur la 10-méthoxydéserpidine la disparition des effets dépresseurs centraux de la réserpine, quelles que soient les doses utilisées, la voie d'administration et l'espèce animale. Tandis que la DL_{50} de la réserpine, chez la Souris, est de 8 mg/kg environ, par voie péritonéale, la dose de 20 mg/kg du dérivé 10-méthoxylé est supportée, par la même voie, sans aucun signe d'intoxication.

La même substance exerce les effets de la réserpine sur l'appareil cardio-

vasculaire. Sur l'animal anesthésié, chat ou lapin, après une dose de 0,5-2 mg/kg, s'installe déjà une hypotension modérée, mais durable. Cette réponse hypotensive est d'amplitude variable d'un animal à l'autre et peu proportionnelle aux doses. Mais, sur le Rat expérimentalement hypertendu par implantation de désoxycorticostérone et ingestion d'eau salée, la réponse hypotensive est plus nette que sur l'animal anesthésié : à la dose de 100 à 200 μg/kg, par voie intrapéritonéale, la 10-méthoxydéserpidine, comme la réserpine, abaisse la pression artérielle et peut la rétablir à sa valeur normale. Cet effet, maximum après 2 h, peut durer 24 h. Enfin, après administration chronique pendant un mois, aux rats hypertendus, de 0,5 à 1 mg/kg/jour, la 10-méthoxydéserpidine s'est révélée nettement plus active que la réserpine. Avec cette dernière, l'effet hypotenseur est faible (*fig.* 1). Le dérivé 10-méthoxylé permet d'abaisser la tension artérielle des animaux à sa valeur normale en dix jours environ, même pour 0,5 mg/kg.

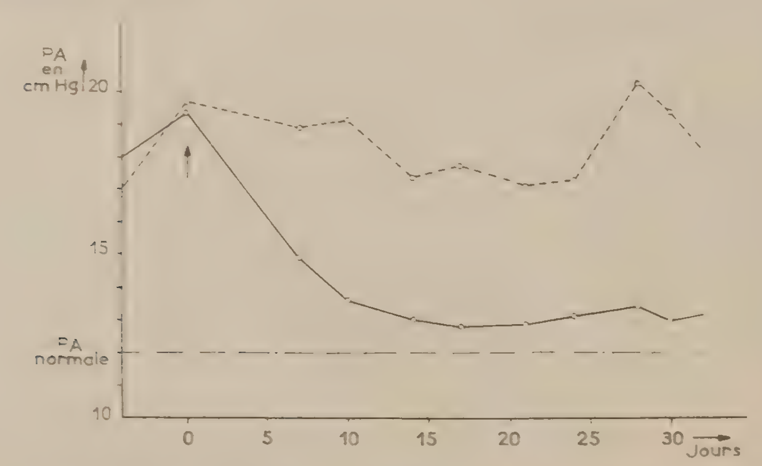


Fig. 1. — Actions comparées de la réserpine et de la 10-méthoxydéserpidine, en administration prolongée, sur la pression artérielle du Rat hypertendu.

A la flèche, début de l'expérience : injection sous-cutanée quotidienne, six fois par semaine, de 0,5 mg/kg de chacun des deux corps pendant un mois.

En trait plein : courbe moyenne de la P. A. après administration de 10-méthoxydéserpidine (10 rats sur 10 ont survécu jusqu'à la fin de l'expérience). En tirets : courbe moyenne de la P. A. après administration de réserpine (8 rats sur 10 ont survécu jusqu'à la fin de l'expérience).

2. Parallèlement à la recherche des effets dépresseurs, nous avons pratiqué sur la 10-chlorodéserpidine le test de Burn et Hobbs (²). On a donc évalué la mortalité par confinement sur des lots de 10 souris ayant reçu une dose de benzédrine inframortelle lorsque les animaux sont isolés. Dans nos essais, cette dose était de 40 mg/kg administrés par voie intrapéritonéale.

Le dérivé 10-chloré, à partir de 0,2 mg/kg, diminua la mortalité dans les mêmes proportions que la réserpine. Mais l'effet dépresseur de la même substance, apprécié par le comportement général d'animaux normaux ayant reçu le produit et par le test de la chute des paupières chez le Rat [3], est apparu environ dix fois plus faible que celui de la réserpine. A l'encontre de cette dernière, le congénère chloré ne prolonge pas la durée du sommeil provoqué par les barbituriques et l'effet paradoxal de la réserpine, qui abaisse le seuil d'excitabilité cérébrale chez le Rat, ne s'observe, dans ce cas, qu'à des doses environ dix fois supérieures.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) L. Velluz, G. Muller, R. Joly, G. Nominé, J. Mathieu, A. Allais, J. Warnant, J. Valls, R. Bucourt et J. Jolly, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 673.

(2) J. H. Burn et R. Hobbs, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 113, 1958, p. 290.

(3) B. Rubin, M. H. Malone, M. H. Waugh et J. C. Burke, *J. Pharm. Exp. Therap.*, 120, 1957, p. 125.

HISTOCHIMIE. — *Caractères histochimiques des parasomes de certaines cellules glandulaires.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Pierre-P. Grassé

La basophilie des parasomes des cellules pancréatiques exocrines de la Salamandre et des cellules de la glande salivaire de l'Escargot est due à une teneur élevée en ribonucléines. Ces organites sont riches en amino-acides aromatiques, en arginine et en protides sulfhydrilés.

L'existence, dans certaines cellules glandulaires, notamment dans celles des glandes dites séreuses, de formations arrondies, situées au pôle basal, près du noyau, est connue depuis les recherches classiques de la fin du XIXe siècle. Garnier [1] signale, à l'occasion d'une description magistrale de l'ergastoplasme, la basophilie de ces structures juxta-nucléaires, appelées « Nebenkern ». Laguesse [2] rassemble les données acquises au sujet des organites en question, étudie leur évolution au cours du cycle sécrétoire de la cellule pancréatique exocrine chez les Batraciens et chez les Reptiles; l'auteur lillois propose de remplacer l'ancienne appellation de « Nebenkern » (paranucleus), génératrice de confusion, par celle de parasome.

Durant la première moitié du XXe siècle, les parasomes n'ont été étudiés que par un petit nombre d'auteurs, l'attention de la plupart des cytologistes étant attirée surtout par les problèmes relatifs au chondriome et aux corps de Golgi. Parmi les nouvelles descriptions de parasomes il y a lieu de mentionner surtout celle de Benoît [3] se rapportant aux cellules du canal déférent des Muridés et celle de Voïnov [4], concernant les éléments

des glandes salivaires de l'Escargot. Les deux auteurs manient avant tout les fixations chromo-osmiques, suivies de colorations mitochondriales; Benoît pose le problème des rapports entre les parasomes et l'ergastoplasme, alors que Voïnov discute leurs rapports avec les corps de Golgi.

Or, la notion morphologique d'ergastoplasme a acquis, à la suite des recherches inaugurées par Caspersson et Schultz (5), par Brachet (6), une signification histochimique précise et il devait paraître opportun d'appliquer les techniques actuelles à l'étude de structures dont les rapports avec l'ergastoplasme ont été pressentis par l'école de Nancy, notamment par A. Prenant (7) et par Garnier (1).

L'examen du pancréas exocrine de *Salamandra salamandra* L. et de la glande salivaire d'*Helix pomatia* L. permet de confirmer la notion classique d'une forte affinité des parasomes pour des colorants tels que le violet de gentiane, la safranine, la fuchsine basique et les laques d'hématoxyline. Ces affinités tinctoriales existent après toutes les fixations usuelles. En outre, les parasomes prennent énergiquement le bleu de toluidine, la gallocyanine et la pyronine du mélange de Pappenheim-Unna. Cette basophilie disparaît entièrement après traitement des coupes par une solution de ribonucléase cristallisée, par l'acide chlorhydrique ou par l'acide trichloracétique, sans qu'il y ait, pour autant, destruction des structures. En effet, les parasomes existent sur coupes soumises à la digestion enzymatique ou à l'hydrolyse acide et présentent une affinité indiscutable pour les colorants acides, en particulier pour l'éosine et pour le vert lumière.

Il est donc permis de rapporter la basophilie des parasomes à leur richesse en acide ribonucléique; ce fait représente la justification de la notion de « Nebenkern ergastoplasmique », récemment proposée, avec réserve, par Haguenau (8).

D'autre part, les réactions histochimiques de l'arginine aboutissent à une mise en évidence très nette des parasomes; ce résultat, signalétique d'une accumulation de protéines basiques du type des histones, est conforme aux données obtenues lors de l'étude du nucléole et de l'ergastoplasme.

Le point iso-électrique des parasomes, déterminé par la méthode de Pischinger, est nettement inférieur à 4, lorsque la réaction porte sur des coupes n'ayant pas subi l'extraction de l'acide ribonucléique. Après cette extraction, le point iso-électrique se situe entre 4,70 et 4,90.

La recherche des α-amino-acides par la réaction à l'alloxane-Schiff donne des résultats fortement positifs, qu'il s'agisse de coupes simplement hydratées ou de coupes ayant été débarrassées des ribonucléines. De même, les réactions des amino-acides aromatiques, notamment celles de Millon-Pollister et de Danielli ainsi que la réaction de l'histidine suivant Landing et Hall sont fortement positives dans les deux cas.

Les parasomes sont riches en protides sulfhydrilés. La réaction au

ferricyanure ferrique, celle au 2.2′-dihydroxy-6.6′-disulfure de dinaphtyle et celle au néotétrazolium aboutissent à une très bonne mise en évidence des structures en question; la teneur en protides sulfhydrilés totaux paraît à peine supérieure à celle en groupement sulfhydrile décelables sans réduction sur coupes provenant de matériel fixé par le liquide de Bouin.

La recherche des lipides figurés, celle des glucides Hotchkiss-positifs, des mucopolysaccharides métachromatiques et colorables par le bleu alcian donnent, au contraire, des résultats négatifs dans le cas des parasomes étudiés ici.

L'ergastoplasme et les parasomes des deux types de cellules glandulaires sont donc comparables en ce qui concerne la richesse en acides ribonucléiques, en protéines basiques, en aminoacides aromatiques; une différence nette entre les deux structures est représentée par l'abondance, dans les parasomes, de protides sulfhydrilés histochimiquement décelables.

(1) *J. Anat. Physiol.*, 35, 1899, p. 22-98.
(2) *Rev. gén. Histol.*, 1, 1905, p. 541-715.
(3) *Arch. Anat., Histol., Embryol.*, 5, 1926, p. 173-405.
(4) *Arch. Zool. exp. gén.*, 76, 1934, p. 399-491.
(5) *J. Roy. micr. Soc.*, 68, 1940, p. 8-25.
(6) *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 88-90.
(7) *J. Anat. Physiol.*, 34, 1898, p. 657-702 et 35, 1899, p. 52-170.
(8) *Internat. Rev. Cytol.*, 7, 1958, p. 425-483.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

HISTOCHIMIE. — *Caractères histochimiques des cellules glandulaires dans les organes lumineux du Téléostéen* Maurolicus pennanti *Walbaum*. Note de M. **Jean-Marie Bassot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les organes photogènes de *Maurolicus pennanti* contiennent deux types de cellules glandulaires : les unes sont caractérisées par un ergastoplasme important et une grande charge en grains de sécrétion glycoprotidique, et subissent une remarquable évolution; les cellules de la lentille, moins nombreuses, secrétent un produit qui diffuse dans les cellules lumineuses. Les deux types de secrétions sont riches en groupes — SH.

Les travaux de Mangold (1) et de Ohshima (2) sur l'organe photogène de *Maurolicus pennanti* Walbaum, ceux de von Lendenfeld (3), de Handrick (4), de Brauer (5), de Trojan (6), de Nusbaum-Hilarowicz (7), sur les organes lumineux de même type des *Sternoptychidæ* et des *Gonostomidæ* n'apportent que des données histologiques sur ces organes. La présente Note a pour but de préciser quelques aspects cytologiques et histochimiques de l'organe photogène de *Maurolicus pennanti*; nous avons pu en effet

capturer de nombreux exemplaires de ce Téléostéen bathypélagique lors de pêches nocturnes à la lumière dans la rade de Villefranche-sur-Mer, et pratiquer, dans d'excellentes conditions, des fixations variées.

A. Les cellules lumineuses emplissent entièrement le réservoir et le projecteur dont l'enceinte, formée en grande partie, par le réflecteur, est obturée ventralement par le corps lentiforme. Ces grandes cellules polygonales, à noyau central, sont caractérisées par :

1° Un important ergastoplasme, basal et périnucléaire : on y décèle, sur coupes à la paraffine, à côté d'un acide ribonucléique (coloration suivant Pappenheim-Unna avec contrôle par la ribonucléase), des groupements aldéhyde libres, révélables par le réactif de Schiff ou les sels de diazonium après action de la phénylhydrazine (Gelstein et coll., 1959). La protéine résiduelle est en fait une glycoprotéine dont la composante glucidique a les caractères d'un mucopolysaccharide neutre (affinité pour l'hémalun, même après action de la ribonucléase). La composante protidique est riche en histidine (Landing et Hall, 1956), en tyrosine (Millon) et en groupements -SS- et -SH (Barrnett et Seligman, 1954). La plupart des méthodes tinctoriales ne montrent aucune structure dans cet ergastoplasme; cependant, le complexe d'argent-hexaméthylène-tétramine de Gomori fait apparaître, dans certaines cellules, des filaments fortement argentaffines, souvent enchevêtrés, qui cernent les grains de sécrétion; la méthode de Pischinger a permis de retrouver ces filaments, colorés orthochromatiquement par le bleu de méthylène tamponné de pH 3,60 à pH 5,52.

2° Des grains de sécrétion de nature glycoprotidique. Beaucoup de leurs caractères histochimiques sont voisins de ceux de l'ergastoplasme : comme lui, ils recolorent le réactif de Schiff, après oxydation par l'acide périodique (Hotchkiss-McManus), le tétra-acétate de plomb (Graumann), mais non après le bismuthate de sodium (Lhotka); certains contiennent des groupements aldéhyde libres; ils sont riches aussi en histidine, en tyrosine et particulièrement en groupes disulfures. Ils se distinguent de l'ergastoplasme par leur forte affinité pour les colorants acides et pour la fuchsine paraldéhyde (Gabe) après oxydation permanganique, performique ou peracétique.

Les grains de sécrétion évoluent considérablement du centre du réservoir à l'extrémité distale du projecteur; cette évolution porte sur la taille, le nombre et surtout la présence et les modifications de certaines structures. En effet, certains gros grains des cellules centrales contiennent, après fixation osmique suivie ou non d'imprégnation osmique, un réseau osmiophile dont l'aspect et l'évolution rappellent celui d'un « réseau golgien », sans toutefois que l'on puisse l'homologuer à ce dernier organite. Après fixation par le liquide de Maximow, ce réseau est fortement Hotchkiss-positif. A l'opposé de ces grains, les grains des cellules distales du projecteur

montrent des figures progressives de lyse, dont un stade, probablement ultime, est marqué par la présence d'un ou de plusieurs cristalloïdes très réfringents, au sein des grains.

B. *Le corps lentiforme* est formé de cellules dont le rôle glandulaire a été pressenti par Mangold (1). Celles-ci sont disposées en tubes s'ouvrant vers les cellules lumineuses voisines; leur cytoplasme est entièrement parcouru par un fin maillage riche en ribonucléines pyroninophiles. Rarement, on trouve, outre le noyau, un organite sphérique, homogène, fortement basophile. Du glycogène est toujours présent dans le corps lentiforme (Hotchkiss-positif, négative par l'amylase), mais inégalement réparti d'une cellule à l'autre. Un cycle sécrétoire est aussi marqué par la charge variable en fines gouttelettes de sécrétion; leur ténuité et leur point isoélectrique (Pischinger) très proche de celui du réseau basophile rend difficile leur analyse histochimique; elles sont cependant indéniablement Hotchkiss-positives, et très riches en groupements sulfhydrilés.

Quelques traînées du produit de sécrétion du corps lentiforme semblent bien se retrouver dans les cellules lumineuses les plus distales, c'est-à-dire celles qui sont en contact avec le corps lentiforme et dont les grains de sécrétion sont les plus altérés. L'évolution centrifuge des cellules lumineuses traduit donc morphologiquement les étapes de la réaction bioluminescente entre les grains de sécrétion d'une part et le produit de sécrétion de la zone lentiforme d'autre part.

(1) E. Mangold, *Pflüg. Arch. ges. Physiol.*, 119, 1907, p. 583-601.
(2) H. Ohshima, *J. Coll. Sc. Tokyo*, 27, 1911, p. 1-25.
(3) R. von Lendenfeld, *Challenger Rep. Zool.*, 22, 1887, p. 277-329.
(4) K. Handrick, *Zoologica, Stuttgart*, 13 (Heft 32), 1901, p. 1-68.
(5) A. Brauer, *Wiss. Ergebn. Valdivia*, Jena II, 15, 1908.
(6) E. Trojan, *S. B. Akad. Wiss. Wien.*, 124 (Abt I), 1915, p. 291-316.
(7) J. Nusbaum-Hilarowicz, *Résult. Camp. Sc. Monaco*, 58, 1920, 115 pages et 65, 1923, 100 pages.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e *et Institut océanographique, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE — *Étude de la structure des pentasaccharides des racines de* Lychnis dioïca. Note de MM. **Alf Wickström, Jean-Émile Courtois, Paul Le Dizet** et **André Archambault**, présentée par M. René Fabre.

Les racines de Lychnis renferment un mélange de deux pentasaccharides isomères de structure générale α.D-galactopyranosyl ($1 \rightarrow 6$) α.D-glucopyranosyl ($1 \rightarrow 2$)-β.D-fructofuranosyl ($x \rightarrow 1$) α.D-galactopyranosyl ($6 \rightarrow 1$) α.D-galactopyranoside. $x = 1$ dans le dérivé du lychnose et $x = 3$ dans le dérivé de l'isolychnose.

Les racines de *Lychnis dioïca* (Caryophyllacées) renferment un mélange de saccharides [1], [2]. Leurs proportions respectives varient selon la période de végétation. Il existe deux tétrasaccharides isomères : le lychnose et l'isolychnose; la structure du lychnose [3] est celle d'un α.D-galactopyranosyl (1 → 6) α.D-glucopyranosyl (1 → 2) β.D-fructofuranosyl (1 → 1) α.D-galactoside.

Le lychnose, souillé d'isolychnose, fournit par méthylation, puis hydrolyse, une petite quantité d'un triméthylfructose provenant de cet isolychnose. Nous avons mis au point une méthode de microidentification du triméthyl-1.4.6-D fructose. Il réduit une molécule d'acide periodique pour donner du diméthyl. 2.4-méthoxyacétyl.3-D érythrose; ce corps est caractérisé par chromatographie ainsi que l'acide méthoxyacétique qu'il libère par hydrolyse partielle. Le corps obtenu à partir de l'isolychnose a été identifié à ce triméthyl-1.4.6-fructose; l'isolychnose possède donc la même structure générale que le lychnose, il n'en diffère que par une liaison (3 → 1) au lieu de (1 → 1) entre le fructose et le galactose.

Les racines de Lychnis contiennent deux pentasaccharides de propriétés de solubilité ou chromatographiques presque identiques; ils n'ont pu être séparés complètement l'un de l'autre. Ces corps dérivent respectivement du lychnose et de l'isolychnose par adjonction d'une molécule d'α-D galactose osidifiant la fonction alcool primaire du galactose relié au fructose. Le dérivé du lychnose est le plus abondant dans le mélange des pentasaccharides extraits des racines récoltées en automne comme l'indiquent les résultats suivants :

1. L'hydrolyse acide partielle du pentasaccharide d'automne par SO_4H_2 0,4 N à 37° rompt la liaison fructofuranosyle et scinde ainsi le pentasaccharide en deux fragments. Nous avons séparé par chromatographie circulaire sur papier : *a*. un disaccharide réducteur identifié au mélibiose par diverses propriétés, dont la formation de mélibiosazone; *b*. un trisaccharide réducteur dextrogyre, où le groupement réducteur appartient au fructose. Il libère par hydrolyse α-galactosidasique partielle du galactose et un corps migrant par chromatographie comme l'α-galactosido (1 → 1) fructose. L'étude de l'oxydation par l'acide periodique indique qu'il se comporte comme un α-D galactopyranosyl (1 → 6) α-D galactopyranosyl (1 → 1) fructose; l'oxydation fournit en particulier du formaldéhyde mais ne fournit pas d'acide glycolique libre; de l'acide glycolique est, par contre, libéré par hydrolyse du produit d'oxydation periodique.

2. Un échantillon de pentasaccharide d'automne a été soumis à une méthylation complète selon les méthodes classiques. Après hydrolyse nous avons séparé et isolé par chromatographie sur papier épais : 1° du tétraméthyl-2.3.4.6-D galactopyranose; 2° du triméthyl-2.3.4-D glucose et 3° du triméthyl-2.3.4-D galactose. Ces corps étaient dans les propor-

tions moléculaires approximatives de 2, 1, 1 selon les rendements de leur séparation chromatographique. Les aldohexoses méthylés ont été identifiés par leurs principales propriétés physiques et chimiques ([3]), en particulier la formation de leurs anilides cristallisées.

L'hydrolysat renferme, en outre, deux dérivés du fructose : 4° un peu moins d'une molécule de triméthyl-3.4.6-D fructose identifié par les mêmes méthodes que ce corps déjà obtenu à partir du lychnose (3); 5° une plus faible quantité d'une substance ayant la même mobilité chromatographique que le triméthyl-1.4.6-fructose; il a été identifié à ce dérivé par son oxydation periodique en diméthyl-2.4-méthoxyacétyl-3-D érythrose, lui-même hydrolysable avec libération d'acide méthoxyacétique qui a été également identifié.

([1]) A. ARCHAMBAULT, J.-E. COURTOIS, A. WICKSTRÖM et P. LE DIZET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 1121-1131.

([2]) J.-E. COURTOIS, P. LE DIZET et A. WICKSTRÖM, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1059-1065.

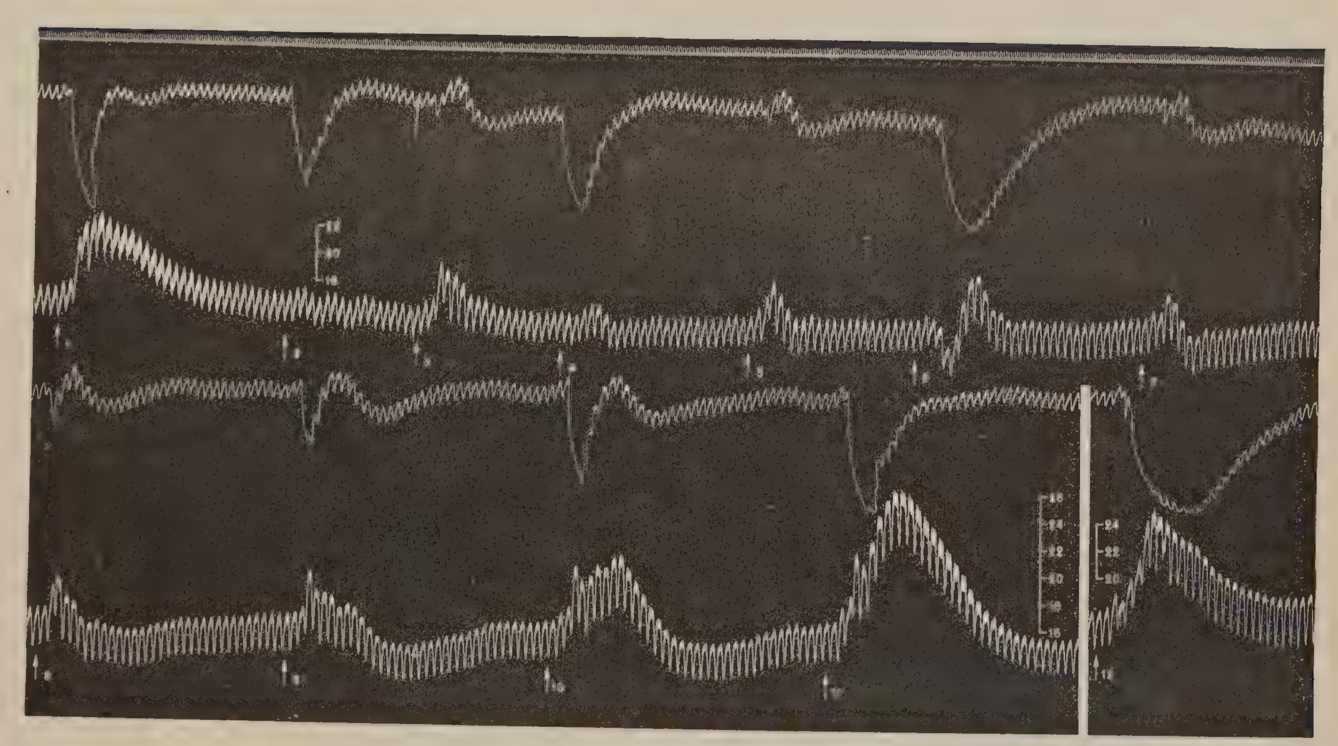
([3]) A. WICKSTRÖM, J.-E. COURTOIS, P. LE DIZET et A. ARCHAMBAULT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1624.

(*Institut de Pharmacie d'Oslo-Blindern (Norvège) et Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Sur quelques propriétés physiologiques du 17-méthoxy, 18-oxy, 15, 16, 17, 18, 19, 20-hexadéhydro-yohimban.* Note de M. **RAYMOND-HAMET**, présentée par M. René Souèges.

Dès 1939, nous avons montré ([1]) qu'une substance de synthèse qui venait d'être préparée par Hahn et Hansel ([2]) et qui peut être considérée comme l'hexadéhydro-yohimbol ou mieux comme le 17-oxy, hexadéhydro-yohimban, devait être regardée comme le premier produit synthétique qui, s'apparentant chimiquement à la yohimbine, soit doué comme elle du pouvoir d'abaisser la pression artérielle et de paralyser le système nerveux sympathique.

Depuis lors, de nombreux dérivés de l'hexadéhydro-yohimban ont été réalisés d'abord par Hahn ([3]), puis récemment par Logemann ([4]). Ce dernier ayant mis à ma disposition une petite quantité de 17-méthoxy, 18-oxy, 15, 16, 17, 18, 19, 20-hexadéhydro-yohimban, nous avons pu constater que si ce produit possède, comme celui que nous avions étudié précédemment une action sympathicolytique majeure évidente, il révèle, à dose suffisante, des effets hypertenseurs bien marqués alors que, à toutes les



Chien de 10,400 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg) bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle.

1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : oncogramme; 3e et 5e lignes : tensiogramme carotidien.

On a injecté dans la séphane, en 1, 3, 5 et 7, 0,006 mg; en 8, 0,012 mg; en 9, 0,024 mg; en 10, 0,048 mg, enfin en 11, 0,096 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 2, 0,52 mg; en 4, 1,4 mg; en 6; 2,8 mg; enfin en 12, 5,6 mg de chlorhydrate de 17-méthoxy, 18-oxy, 15, 16, 17, 18, 19, 20-hexadéhydro-yohimban dissous dans l'eau distillée tiède à raison de 1,4 mg/ml. Tracés réduits de 60 %.

doses où nous l'avons fait agir, le dérivé antérieurement essayé s'était montré hypotenseur.

17-oxy, 15, 16, 17, 18, 19, 20-hexadéhydro-yohimban

17-méthoxy, 18-oxy, 15, 16, 17, 18, 19, 20-hexadéhydro-yohimban

Yohimbine

Il suffit, en effet, d'examiner le tracé ci-joint pour s'assurer, d'une part qu'à la dose de 3,5 mg/kg, c'est-à-dire à une dose 10 fois plus forte que celle de yohimbine qui produirait un égal effet, le 17-méthoxy, 18-oxy, hexadéhydro-yohimban inverse nettement l'action hypertensive d'une dose appropriée d'adrénaline et même d'une dose de celle-ci 2 fois (aire d'hypotension, 372 mm²; aire d'hypertension, 60 mm²), et 4 fois (aire d'hypotension, 355 mm²; aire d'hypertension, 120 mm²) plus forte que la dose initiale, une dose 8 fois plus forte ne provoquant plus qu'une hypotension moins ample (aire d'hypotension, 252 mm²) que l'hypertension (aire d'hypertension, 562 mm²) une dose 16 fois plus forte se montrant presque exclusivement hypertensive, d'autre part que si, après injections de 0,5 mg et même de 1 mg par kilogramme de ce produit, on enregistre essentiellement une faible hypotension, après injection de 2 mg/kg, on obtient une réaction biphasique, hypotensive puis hypertensive, et après celle de 4 mg/kg une hypertension exclusive qui est bien marquée puisqu'elle élève la pression carotidienne de 176 à 253, soit de 77 mm de Hg.

(1) Raymond-Hamet, *Bull. Acad. Méd.*, 121, 1939, p. 274.

(2) G. Hahn et H. Werner, *Liebig's Ann. Chem.*, 520, 1935, p. 123.

(3) G. Hahn et A. Hansel, *Ber. d. D. chem. Ges.*, 71, 1938, p. 2192.

(4) W. Logemann, L. Caprio, L. Almirante et A. Meli, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1952 et 89, 1956, p. 1043.

PHARMACODYNAMIE. — *Liaison éthylénique et toxicité. Études sur le dihydroanéthole et le dihydrosafrole.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle** et Mlle **Denise Meynier**, présentée par M. René Fabre.

L'hydrogénation de la double liaison allylique ou propénylique des anétholes, du pseudoanéthole, de l'estragole et des isosafroles en dihydroanéthole et dihydrosafrole diminue considérablement la toxicité proximale mais n'assure pas la suppression de la toxicité distale; les épreuves à brève échéance avaient laissé passer inaperçue cette évolution de l'agressivité.

Des souris de 20 ± 1 g, mâles ou femelles non gravides, ont reçu par voie intrapéritonéale une injection unique d'une solution à 10 % dans l'huile d'olive neutralisée de dihydroanéthole et de dihydrosafrole. Les animaux ont été observés pendant 30 jours.

Les effets de toxicité proximale [1] sont très silencieux pour le dihydroanéthole qui détermine d'emblée prostration et torpeur; ils sont plus apparents pour le dihydrosafrole qui provoque des tremblements intenses et parfois même quelques spasmes convulsifs. Les effets de toxicité distale [1] sont marqués par une cachexie progressive, plus rapidement établie avec le dihydrosafrole qu'avec le dihydroanéthole.

Les tableaux ci-contre résument les résultats acquis sur un ensemble de 490 animaux.

Si l'on admet, d'une manière très générale, que la saturation des doubles liaisons d'une chaîne carbonée se solde par une diminution de la toxicité moléculaire, rares sont les documents qui précisent dans quelle mesure exacte s'exerce cette détoxication. Or, nous avons déjà étudié suivant la même technique la toxicité des anétholes et de l'estragole [2], du pseudoanéthole [3], des isosafroles et du safrole [4]; de l'homogénéité des résultats acquis, il est permis de dégager une remarque d'intérêt général.

L'hydrogénation des chaînes allyliques ou propényliques considérées se traduit bien par une diminution de la toxicité, surtout nette dans la série de l'anéthole. Mais l'importance de cette détoxication, considérable dans l'immédiat, s'atténue notablement à échéance différée : les temps de crise sont allongés pour les dérivés propyliques, dont les doses infraléthales [1] sont nettement inférieures aux doses maximales jamais mortelles à brève échéance; seul échappe à cette remarque le safrole, dont l'agressivité pour la Souris se singularise d'ailleurs par bien des points, en particulier par l'écart entre les doses maximales jamais mortelles et minimales toujours mortelles, anormalement élevé pour toutes les échéances d'observation considérées.

Sans amoindrir l'intérêt de la règle formulée par Lœw, les observations que nous rapportons incitent à prolonger la durée des épreuves de toxicité

toutes les fois que l'agressivité étudiée est sous la dépendance de l'hydrogénation d'une double liaison; car si l'hydrogénation peut réduire ou supprimer les effets toxiques immédiats, elle peut laisser subsister une agressivité à manifestations tardives redoutables, l'abolition de la toxicité proximale ne garantissant pas la suppression de la toxicité distale.

Pourcentage de mortalité.

Doses (g/kg).	Durée des épreuves. Heures.					Jours.					
	8.	10.	12.	18.	24.	2.	3.	4.	6.	7.	10.
Série du dihydroanéthole.											
0,75.......	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,50.......	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,75.......	0	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10
2,00.......	0	0	0	0	0	20	20	20	20	30	30
2,25.......	0	0	10	10	10	20	50	50	50	50	50
2,50.......	0	0	0	0	10	40	70	70	70	70	70
3,00.......	0	0	0	10	20	20	50	80	90	90	90
3,25.......	0	0	10	20	20	30	40	70	80	80	80
3,50.......	0	0	0	30	30	60	70	70	70	90	90
3,75.......	0	10	20	20	20	40	50	70	100	100	100
4,00.......	0	20	30	30	30	100	100	100	100	100	100

Doses (g/kg).	Heures.				Jours.						
	12.	18.	24.	36.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	10.
Série du dihydrosafrole.											
1,00.......	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,25.......	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10	10
1,50.......	0	0	0	0	10	10	10	10	10	20	20
1,75.......	0	0	10	10	20	20	30	30	30	40	40
2,00.......	0	0	0	10	10	30	30	30	30	30	30
2,25.......	0	10	20	20	20	30	40	50	50	50	50
2,50.......	0	10	10	10	30	50	50	50	50	60	60
2,75.......	0	0	20	20	50	50	70	70	80	80	80
3,00.......	0	0	20	20	30	50	80	90	90	90	90
3,25.......	0	10	10	30	50	80	90	100	100	100	100
3,50.......	0	10	40	70	100	100	100	100	100	100	100
4,00.......	0	0	30	50	100	100	100	100	100	100	100

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) F. Caujolle et D. Meynier, *Bull. Acad. Méd.*, 141, 1957, p. 362.

(2) F. Caujolle et D. Meynier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1465.

(3) F. Caujolle, P. Couturier et D. Meynier, *Congrès de la Pharmacie latine*, Pavie, 21 mai 1958.

(4) F. Caujolle et D. Meynier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1413.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.*)

VIROLOGIE. — *Remarques sur le dosage spectrophotométrique du virus de la Mosaïque du Tabac dans des cultures de tissus de Tabac.* Note (*) de M. **Léon Hirth**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A l'occasion du titrage du virus de la Mosaïque du Tabac (V. M. T.) se multipliant dans des cultures de tissus de Tabac, une substance ultracentrifugeable a été mise en évidence dans les colonies de tissus tant virosés que non virosés. La présence de cette substance impose une adaptation de la technique spectrophotométrique pour le titrage du V. M. T. des cultures.

Dans une précédente Note [1] nous avons décrit la purification par ultracentrifugation du virus de la Mosaïque du Tabac (V. M. T.) extrait de plantes virosées et son dosage spectrophotométrique. Nous avions vérifié, au cours de nos mesures, que les feuilles de Tabacs sains, traitées comme si elles étaient virosées, ne donnaient pas de culot d'ultracentrifugation visible; les suspensions obtenues ne présentaient aucune absorption dans l'ultraviolet à 2 650 Å. Nous avons utilisé ces mêmes procédés pour le titrage du V. M. T. présent dans des cultures de tissus accoutumés de Tabac [2]. Mais, si l'on traite des colonies de tissus non virosés comme si elles l'étaient, on obtient des culots d'ultracentrifugation non négligeables. Ceux-ci, remis en suspension dans l'eau distillée, donnent naissance à une suspension opalescente qui possède un pouvoir absorbant sensible dans l'ultraviolet à 2 650 Å. Cette substance peut donc, dans ce cas, interférer avec le virus et en fausser l'évaluation.

Au cours d'essais préliminaires, la substance en question s'est révélée ne pas contenir de phosphore et posséder de faibles quantités d'azote. Il est peu probable qu'il s'agisse d'une mucoprotéine : le spectre d'absorption (*fig.* 1) ne présentant pas de pic caractéristique à 2 800 Å. Au cours d'une cinquantaine de mesures, nous avons évalué, en son équivalent pondéral de V. M. T., la teneur des colonies de tissus non virosés en cette substance et nous avons trouvé en moyenne 64 μg par gramme de poids frais. Les variations de la teneur des colonies en cette substance sont faibles au cours de la croissance. On a toutes raisons de croire que la substance en question existe aussi dans les cultures virosées; en effet, la figure 1 montre que le spectre d'absorption dans l'ultraviolet des suspensions provenant de cultures virosées est à la fois différent de ceux de la substance signalée (substance X) et du V. M. T. des feuilles. Cette différence suggère à la fois la présence du virus et celle de la substance X.

Dans ces conditions, on mesure par spectrophotométrie, à la fois la teneur des colonies de tissus en substance X et en virus; il faut donc retrancher des valeurs obtenues, la teneur en substance X évaluée en son équivalent en V. M. T.

Il nous a alors paru nécessaire de vérifier le degré de correspondance existant entre l'évaluation spectrophotométrique du virus des cultures et son titrage par d'autres procédés. Nous avons tout d'abord utilisé la sérologie. A cette fin, on a extrait le V. M. T. de 12,5 g de tissus accoutumés de Tabacs virosés, cultivés *in vitro* pendant 35 jours; on a procédé de même pour 12,5 g de tissus de feuilles de Tabacs virosés depuis trois mois.

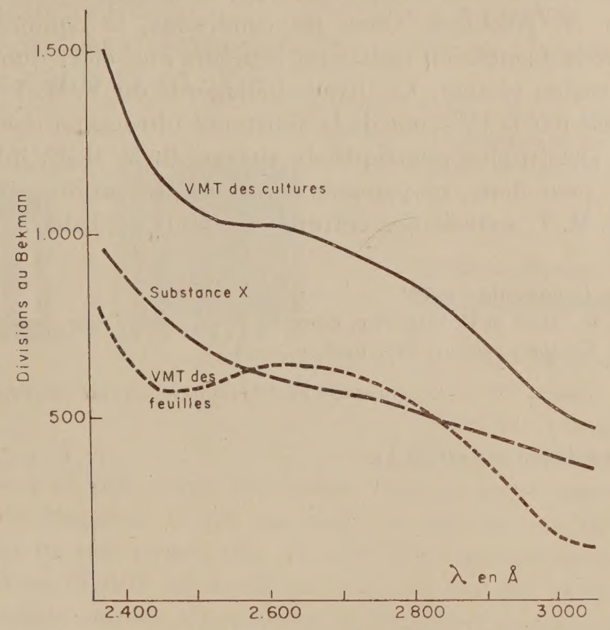


Fig. 1. — Spectres d'absorption comparés du V. M. T. des feuilles (dilué), du V. M. T. des cultures et de la substance ultracentrifugeable extraite des cultures non virosées.

L'évaluation spectrophotométrique, en tenant compte de la correction pour les cultures de tissus, a donné 63,5 mg pour les feuilles et 1,620 mg pour les cultures, soit une teneur en virus 38 fois plus grande pour les feuilles que pour les cultures. A partir des suspensions obtenues, un titrage sérologique a été réalisé. Le virus des feuilles a été préalablement dilué cinq fois et la dilution maximale pour laquelle on a encore obtenu un précipité a été de 1/256, alors qu'elle n'a été que de 1/32 pour le V. M. T. des cultures; il en résulte que, par cette méthode, les feuilles contiennent 40 fois plus de virus que les cultures. Les deux méthodes sont donc en accord et la substance mise en évidence ne semble pas gêner la formation du complexe antigène-anticorps.

L'influence de la substance X sur la formation, par le V. M. T., des lésions locales sur *N. glutinosa* a été également étudiée. Dans ce but, la

substance X a été extraite par ultracentrifugation de cultures de tissus de Tabac non virosés poussant dans les conditions habituelles (2); elle a été remise en suspension dans l'eau distillée et mélangée volume à volume à une suspension de V. M. T. purifié, extrait de feuilles de Tabacs virosés, et faiblement concentrée. Le témoin est constitué par un volume de la suspension de virus additionné d'un volume d'eau distillée. Le pouvoir infectieux des suspensions a été évalué par la méthode des lésions locales obtenues sur *N. glutinosa.* Dans ces conditions, le nombre des lésions obtenues avec la suspension traitée est toujours plus élevé que celui obtenu avec la suspension témoin. Le titrage biologique du V. M. T. des cultures est donc faussé par la présence de la substance ultracentrifugeable étudiée. La méthode spectrophotométrique de titrage du V. M. T. qui est précise et commode, peut donc, moyennant certaines précautions, s'appliquer au titrage du V. M. T. extrait des cultures de tissus de Tabac.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) L. Hirth, R. Galzy et P. Slizewicz, *Comptes rendus*, 224, 1957, p. 258.

(2) L. Hirth, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1795.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Pasteur.)

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.